

**Isolierung und Charakterisierung
instabiler Triphenylphosphinalkylene und ihre Reaktion
mit Säurechloriden zu Allenen und Betainen**

von

Heinz Georg Liberda

aus St. Gallen/Steiermark

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Isolierung und Charakterisierung
instabiler Triphenylphosphinalkylene und ihre Reaktion
mit Säurechloriden zu Allenen und Betainen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinz Georg Liberda
aus St. Gallen / Steiermark

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 6.2.1968

Dekan: Professor Dr. W. Haupt

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Diese Arbeit entstand in der Zeit
von Januar 1966 bis Oktober 1967
im Institut für Organische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn
Prof. Dr. Hans Jürgen Bestmann,
danke ich herzlich für das Thema
der Arbeit, sein ständiges Inter-
esse und viele wertvolle Anregungen
und Diskussionen.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung	1
I. Die Geschichte der Wissenschaften	2
II. Die Geschichte der Philosophie	3
III. Die Geschichte der Naturwissenschaften	4
IV. Die Geschichte der Medizin	5
V. Die Geschichte der Kunst	6
VI. Die Geschichte der Literatur	7
VII. Die Geschichte der Religionen	8
VIII. Die Geschichte der Politik	9
IX. Die Geschichte der Wirtschaft	10
X. Die Geschichte der Gesellschaften	11
XI. Die Geschichte der Ethik	12
XII. Die Geschichte der Psychologie	13
XIII. Die Geschichte der Pädagogik	14
XIV. Die Geschichte der Erziehungswissenschaften	15
XV. Die Geschichte der Soziologie	16
XVI. Die Geschichte der Anthropologie	17
XVII. Die Geschichte der Biologie	18
XVIII. Die Geschichte der Geologie	19
XIX. Die Geschichte der Astronomie	20
XX. Die Geschichte der Physik	21
XXI. Die Geschichte der Chemie	22
XXII. Die Geschichte der Meteorologie	23
XXIII. Die Geschichte der Klimatologie	24
XXIV. Die Geschichte der Ozeanographie	25
XXV. Die Geschichte der Hydrographie	26
XXVI. Die Geschichte der Kartographie	27
XXVII. Die Geschichte der Geographie	28
XXVIII. Die Geschichte der Ethnologie	29
XXIX. Die Geschichte der Linguistik	30
XXX. Die Geschichte der Philologie	31
XXXI. Die Geschichte der Historiographie	32
XXXII. Die Geschichte der Historik	33
XXXIII. Die Geschichte der Archäologie	34
XXXIV. Die Geschichte der Epigraphik	35
XXXV. Die Geschichte der Numismatik	36
XXXVI. Die Geschichte der Paläontologie	37
XXXVII. Die Geschichte der Zoologie	38
XXXVIII. Die Geschichte der Botanik	39
XXXIX. Die Geschichte der Mykologie	40
XL. Die Geschichte der Tierkunde	41
XLI. Die Geschichte der Pflanzenkunde	42
XLII. Die Geschichte der Tierwelt	43
XLIII. Die Geschichte der Pflanzenwelt	44
XLIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	45
XLV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	46
XLVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	47
XLVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	48
XLVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	49
XLIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	50
L. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	51
LI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	52
LII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	53
LIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	54
LIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	55
LV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	56
LVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	57
LVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	58
LVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	59
LIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	60
LX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	61
LXI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	62
LXII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	63
LXIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	64
LXIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	65
LXV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	66
LXVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	67
LXVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	68
LXVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	69
LXIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	70
LXX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	71
LXXI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	72
LXXII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	73
LXXIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	74
LXXIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	75
LXXV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	76
LXXVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	77
LXXVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	78
LXXVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	79
LXXIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	80
LXXX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	81
LXXXI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	82
LXXXII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	83
LXXXIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	84
LXXXIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	85
LXXXV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	86
LXXXVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	87
LXXXVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	88
LXXXVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	89
LXXXIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	90
LXXXX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	91
LXXXXI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	92
LXXXXII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	93
LXXXXIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	94
LXXXXIV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	95
LXXXXV. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	96
LXXXXVI. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	97
LXXXXVII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	98
LXXXXVIII. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	99
LXXXXIX. Die Geschichte der Tierwelt und Pflanzenwelt	100

I n h a l t .

Isolierung und Charakterisierung einiger instabiler Triphenylphosphinalkylene (Ylide).

	Seite
Abkürzungen	1
Einleitung	2
Isolierung einiger instabiler Ylide	4
Eigenschaften	5
IR-Spektren	6
Spektren des UV und des sichtbaren Bereichs.	7
Phosphor-NMR-Spektren	8
Protonen-NMR-Spektren	9
Bekanntes über Phosphoniumsalzspektren	9
Spektren instabiler und stabiler Ylide	11
Chemische Verschiebung und Basizität	13
Kopplungskonstanten und mesomere Formen	19
"Long range"-Kopplung	20
Lösungsmittelabhängigkeit	22
Temperaturabhängigkeit	23
Fremde und eigene Befunde	23
Erklärung durch reversiblen Protonenaustausch	27
Umylidierung und Deuteriumaustausch	30
Rotamere Ylidformen	34

Die Reaktion instabiler 1.1-disubstituierter Ylide mit Säurechloriden zu Allenen und Betainen.

Bekannte Reaktionen von Yliden mit Säurechloriden	39
Einige Allensynthesen	39
Das neue Verfahren	42
Hergestellte Verbindungen	43
Diskussion der Ergebnisse	45
Stabile Wittig-Betaine	46
Reaktionen der Betaine	48
C-Protonierung	48
C-Methylierung	49
C-Bromierung	50
O-Acetylierung	50

Präparative Aspekte	51
Über die Struktur der Betaine	52
Ein sehr reaktives Betain	54
Thermische Umlagerung in ein Ylid	54
Vorgeschlagener Mechanismus	56
Ähnliche, bekannte Umlagerungen	58
 <u>Experimenteller Teil</u>	 60
 <u>Zusammenfassung</u>	 74

In dieser Arbeit werden folgende

A b k ü r z u n g e n

verwendet:

Ph (Phenyl) = $-\text{C}_6\text{H}_5$

Me (Methyl) = $-\text{CH}_3$

Et (Äthyl) = $-\text{C}_2\text{H}_5$

Pr (Propyl) = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

i-Pr (Isopropyl) = $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = \text{CHMe}_2$

Bu (Butyl) = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

t-Bu (tert. Butyl) = $-\text{CMe}_3$

R, R', R'', R* (Rest) = allgemeine Bezeichnung für Substituenten in Formeln.

Y l i d e ist die Kurzbezeichnung für Triphenylphosphin-alkylene $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$.

Methylid ist der Grundkörper dieser Verbindungsklasse,

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$,

Äthylid = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Me}$,

Isopropylid = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe}_2$,

Benzylid = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$,

1-Styrylmethylid = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$,

Diphenylmethylid = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$.

S a l z e bedeutet Triphenyl-alkyl-phosphoniumhalogenide

$[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CHRR}'] \text{X}^-$, (X = Halogen), z.B.

Methylsalz = $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3] \text{X}^-$.

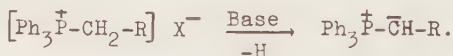
ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINIGER INSTABILER TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENE

Einleitung.

Die Verbindungsklasse der Triphenylphosphinalkylene wurde bereits vor über vierzig Jahren entaeckt¹⁾. Sie gelangte jedoch erst durch die Auffindung der W i t t i g - R e a k t i o n²⁾ zu größtem Interesse. Seitdem sind zahlreiche weitere präparative Anwendungsmöglichkeiten der Triphenylphosphinalkylene erschlossen worden³⁾⁴⁾.

Für die Triphenylphosphinalkylene finden sich in der Literatur auch die Bezeichnungen Triphenylphosphinmethylen, Triphenylphosphinylide oder kurz Ylide und, besonders in der englischsprachigen Literatur, Methylen triphenylphosphorane. Im folgenden werden sie meist als Ylide bezeichnet oder als Derivate des Methylyds $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, Äthylid, Diphenylmethylyd usw., siehe Abkürzungsverzeichnis.

Ylide entstehen (meist) durch Einwirkung starker Basen auf Phosphoniumsalze³⁾, wobei ein Proton vom α -C-Atom abgelöst wird.



1) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv.Chim.Acta 2 (1919) 635.

2) Vgl. A. Maercker, The Wittig Reaction. Organic Reactions, Vol. 14, Wiley, New York 1965.

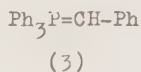
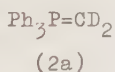
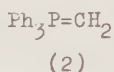
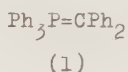
3) H.J. Bestmann, Angew.Chem. 77 (1965) 609, 651, 851.

4) A.W. Johnson, Ylid Chemistry. Academic Press, London 1966.

Ylide, in denen die so entstandene Carbanionenladung durch elektronenanziehende Reste R delokalisiert wird (R: CN, COOMe, COMe, COPh u.a.) sind gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit weitgehend unempfindlich und werden nach Johnson ⁴⁾ als stabile Ylide bezeichnet. Die übrigen, instabilen Ylide müssen unter Schutzgas hergestellt und umgesetzt werden. Die Bezeichnung "stabil" bezieht sich nicht auf das thermische Verhalten ⁴⁾.

Anstelle der Ylidformel mit getrennten Ladungen wird in der Literatur meist die Formel mit einer PC-Doppelbindung, $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CHR}$ verwendet.

Über eine Isolierung instabiler Triphenylphosphinalkylene wurde bisher wenig berichtet. Staudinger und Meyer ¹⁾ isolierten das Diphenylmethyloid (1) und einige weitere diaryl-substituierte Methylide ⁵⁾. Lüttke und Wilhelm ⁶⁾ nahmen IR-spektren des kristallinen Methyloids (2) und des Di-deutero-methyloids (2a) auf, und Popp ⁷⁾ isolierte das Benzylid (3) in kristalliner Form vor weiteren Umsetzungen. In jüngster Zeit charakterisierten Nast und Käß ⁸⁾ das kristalline Methyloid durch Elementaranalyse, und Schmidbaur und Tronich ⁹⁾ berichteten die Isolierung einiger organometall-substituierter Triphenylphosphinalkylene.



5) Dissertation H. Isler, Zürich 1924.

6) W. Lüttke u. K. Wilhelm, Angew.Chem. 77 (1965) 867.

7) Dissertation J. Popp, Erlangen 1967.

8) R. Nast u. K. Käß, Liebigs Ann.Chem. 706 (1967) 75.

9) H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem.Ber. 100 (1967) 1032.

Isolierung einiger instabiler Triphenylphosphinalkylene.

Die instabilen Ylide lassen sich am leichtesten in Substanz gewinnen, wenn man sie nach der Natriumamidmethode ¹⁰⁾ herstellt.

Einzelheiten werden im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilt. Nach dem Absieden des flüssigen Ammoniaks wird der Rückstand mit einem inerten Lösungsmittel digeriert, die Lösung filtriert und eingedampft. Je nach Arbeitsweise fallen hierbei die Ylide in Form von Harzen an, die später zu festen Krusten erstarren, oder man erhält sie kristallin in einer Reinheit von 95-99 %. Verunreinigungen sind die durch Hydrolyse ¹¹⁾ oder Autoxidation ³⁾ entstandenen Phosphinoxide.

Der Phosphinoxidanteil läßt sich aus dem NMR-Spektrum berechnen. Für Diphenyl-alkyl-phosphinoxide ergibt er sich direkt aus der Integration der Alkylgruppe des Oxids. Der molare Gehalt an Triphenylphosphinoxid wiederum entspricht dem Verhältnis der Differenz zwischen gefundener und berechneter Arylprotonenintegration zu der für das Ylid berechneten. Nur die relativ schwerlöslichen Aryl- und Diarylmethylene $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ ließen sich durch Umkristallisieren weiter reinigen. In den übrigen Fällen erwiesen sich die Löslichkeitsunterschiede zwischen Ylid und Phosphinoxid als zu gering. Die Rohausbeuten an Yliden nach der Natriummethode betragen 75-90 %.

10) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95 (1962) 58.

11) R.F. Hudson u. M. Grenn, Angew.Chem. 75 (1963) 50.

Tab. 1. Nach der Natriumamidmethode hergestellte
Triphenylphosphinalkylene $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$.

Nr.	R	R'	Farbe	Fp. °C ^{a)}
1	H	H	gelb	95-97
2	H	Me	orange	101-104
3	H	Ph	gelborange	171-175 ^{b)}
4	H	$\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	rot	75-80
5	Me	Me	rot	95-100
6	Me	Ph	rot	120-125
7	Ph	Ph	wie Bichromat	182-190 Z. ^{c)}

Eigenschaften der instabilen Ylide.

Die instabilen Triphenylphosphine sind gefarbte, kristalline, lichtbeständige Verbindungen, die sich unter Schutzgas monatelang unzersetzt aufbewahren lassen. Sie lösen sich in Benzol, Chlorbenzol, Pyridin, THF, Dioxan und DMSO, weniger gut in Äther und Cyclohexan. Das Methylid löst sich mit gelber, alle übrigen Ylide der Tab. 1 mit roter Farbe. Lösungen des Methylids in Dimethylsulfoxid sind ebenfalls rot¹³⁾.

Lösungen des Äthylids - und vermutlich auch der anderen Ylide - sind in Benzol und Chlorbenzol dunkler als in Dioxan bei gleicher Konzentration. Die Ylide sind thermisch überraschend stabil. Die Schmelze des Methylids ist braungelb, die der übrigen Ylide der Tab.1 tiefrot. Die Schmelze des Ylids Nr.6 entfärbte sich erst bei Temperaturen von über 220 °C langsam, dabei ließ sich Triphenylphosphin durch Fällung mit Methyljodid nachweisen.

a) In einem Mikroschlenkrohr im Paraffinölbad bestimmt.

b) Aus Benzol.

c) Aus THF. Lit. 1)¹²⁾: 170-173° (aus Benzol).

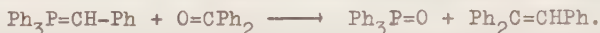
12) D.D. Coffman u. C.S. Marvel, J.Am.Chem.Soc.51 (1929)3499.

13) R.Greenwald, M.Chaykowsky u. E.J. Corey,
J.Org.Chem. 28 (1963) 1128.

Die Reaktionsfähigkeit der kristallinen Ylide ist gegenüber ihren Lösungen teils erhöht, teils herabgesetzt. So zersetzt sich das feste Diphenylmethyloid an der Luft nur sehr langsam und läßt sich sogar aus der wäßrigen Lösung des Salzes darstellen ¹⁴⁾, in THF hydrolysiert es dagegen sehr rasch:



Die kristallinen Ylide Nr. 1, 2 und 5 (Tab.1) reagieren mit Wasser ähnlich heftig wie Phosphorpentoxid. Das Benzyloid (Nr. 3) reagiert in Lösung mit Benzophenon (Wittig-Reaktion) nur sehr langsam und in schlechten Ausbeuten ¹⁵⁾¹⁶⁾, während beim Zusammenschmelzen einer kleinen Probe des kristallinen Ylids mit 90 % der molaren Menge Benzophenon augenblicklich Entfärbung durch Wittig-Reaktion eintrat und anschließend der intensive Geruch von Benzophenon nicht mehr wahrnehmbar war:



Das entstandene Triphenyläthylen schmolz bei 67-68° (Beilstein: Fpp. 68 bis 73°), Ausbeute an Phosphinoxid ca. 80 % d.Th.

Infrarotspektren.

Lüttke und Wilhelm ⁶⁾ konnten im IR-Spektrum des Methyuids durch Vergleich mit dem deuterierten Methyloid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$ eine Bande bei 899/cm der $\text{P}=\text{C}$ -Schwingung zuordnen. Die von ihnen in Muzolsuspension vermessenen Ylide waren nach der lithiumorganischen Methode ¹⁷⁾ hergestellt worden und möglicherweise lithiumsalthaltig ¹⁸⁾. Eine nach der Natriumamidmethode bereitete kristalline Probe des Methyuids zeigte in KBr im Bereich von 850-950/cm eine Bande bei 935/cm. Weitere IR-Absorptionen von Yliden, die in den entsprechenden Phosphinoxiden nicht vorkommen: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe}-\text{Ph}$ 885/cm; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ 895/cm; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ 915/cm.

14) E.A. Cookson u. P.C. Crofts, J.Chem.Soc. 1966, 2003.

15) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87 (1954) 1324.

16) G.Wittig, H.D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem.Ber. 94 (1961) 676.

17) G.Wittig u. M.Rieber, Liebigs Annalen 562 (1949) 177.

18) M.Schlosser, Angew.Chem. 78 (1966) 115.

Spektren des ultravioletten und sichtbaren Bereichs.

Die Ylide wurden in sauerstofffreiem Cyclohexan in einem Cary-N14-Spektrometer vermessen.

Das Methylid zeigt eine breite symmetrische Bande mit dem Maximum bei $3450 \text{ \AA}$, deren langwelliger Fuß bei etwa $5600 \text{ \AA}$ beginnt, daher die gelbe Farbe. Zwischen dieser Bande und der beginnenden Phenyl-Absorption liegt ein Minimum bei $2590 \text{ \AA}$.

Das Äthylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Me}$ zeigt ein dem Methylid analoges Spektrum, die entsprechenden Werte sind: Maximum $3750 \text{ \AA}$, Bandenfuß bei $5600 \text{ \AA}$, Minimum bei $3175 \text{ \AA}$.

Benzylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$: Max. 3900 Å (Fuß) 5600 Å), Min. 3800 Å.
Zusätzlich treten eine Schulter bei 3200 Å und ein breites Maximum bei 2900 Å auf.

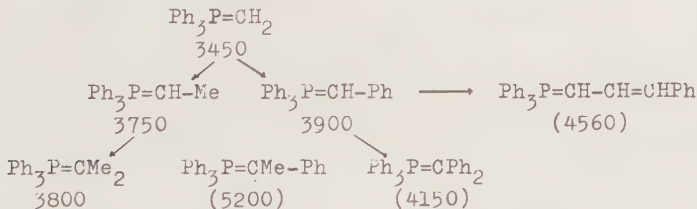
1-Styryl-methylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$: Langwellige Absorptionsgrenze $>6000 \text{ \AA}$, breite Schulter bei $4500 \text{ \AA}$, Maxima bei 3725 , 3500 und $3325 \text{ \AA}$, Schultern bei 3150 und $2950 \text{ \AA}$.

Isopropylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe}_2$: Langwellige Grenze $>6000 \text{ \AA}$, Max. $3800 \text{ \AA}$,
Min. $3300 \text{ \AA}$.

1-Methyl-benzylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe-Ph}$: Langwellige Grenze $> 6000 \text{ \AA}$,
breite Schulter bei etwa $5200 \text{ \AA}$, Schulter bei $3600 \text{ \AA}$.

Diphenylmethyld $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$: Langwellige Grenze $>6000 \text{ \AA}$,
breite Schulter bei $4150 \text{ \AA}$, Maxima bei 3550 und $3000 \text{ \AA}$,
Minima bei 3250 und $2750 \text{ \AA}$.

Langwellige Absorption der Ylide in $\overset{\text{O}}{\text{A}}$ (in Klammern: Schulter; Pfeile: bathochrome Verschiebung).



Die untersuchten Ylide weisen eine charakteristische langwellige Absorption auf, deren Wellenlänge von den Resten am Methylenkohlenstoff abhängt. Die Bande des Methylids wird durch den Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyle bathochrom verschoben, stärker durch Arylsubstitution und durch Ersatz von Phenyl gegen 1-Styryl. Durch Arylgruppen werden zusätzliche Banden verursacht.

Die langwellige Absorptionsgrenze wird auch durch die Liganden am Phosphor beeinflusst. Die Trimethylphosphin-ylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{H}$, SiMe_3) sind farblose Flüssigkeiten¹⁹⁾, die entsprechenden Triphenylphosphin-ylide sind hingegen gelb⁹⁾. Gegenwärtig wird noch untersucht, um welche Art von Elektronenübergängen es sich bei der Absorption der Ylide im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich handelt^{a)}.

³¹P-Kernresonanzspektren.

Messungen der Phosphorresonanz sollten Aufschluß darüber geben, ob die instabilen Ylide als Monomere oder als Dimere, d.h. als 1.3-Diphosphacyclobutane (4) vorliegen.

In Phosphoniumverbindungen mit vierbindigem Phosphor weist dieser negative $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von etwa -25 bis -10 ppm auf, bezogen auf 85%ige H_3PO_4 , wogegen pentakovalenter Phosphor stark positive δ -Werte hat, +30 bis 70 ppm.¹⁹⁾²⁰⁾



a) Wir danken Herrn Dr. H. Bock vom Anorg.-Chem. Institut der Universität München für sein Interesse an den Ylidspektren und Herrn Dipl.-Chem. H.P. Waldmann für die Durchführung der Messungen.

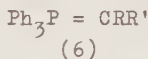
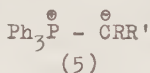
19) H. Schmidt baur u. W. Trohich, Angew.Chem. 79 (1967) 412.

20) E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1963.

Von einigen stabilen Triphenylphosphinalkylenen sind bereits δ_{31P} -Werte bekannt, die für vierbindigen Phosphor sprechen.²¹⁾ Für einige weitere stabile Ylide und für das instabile Triphenylphosphinmethyldid ergaben sich ebenfalls negative δ_{31P} -Werte a):

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	-14,5 ppm,
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$	-18,4 ppm,
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe}-\text{CO}-\text{OCH}_3$	-23,1 ppm,
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CN}$	-23,3 ppm,
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-20,4 ppm.

Den Phosphorresonanzwerten zufolge liegen die stabilen wie instabilen Ylide in der polaren Ylidform (5) mit vierbindigem Phosphor und monomer vor.



(In dieser Arbeit wird meist die einfachere Schreibweise der Ylenform¹⁵⁾ (6) verwendet.)

Vor kurzem zeigten Schmidt baur und Tronich¹⁹⁾ durch Molekulargewichtsbestimmung, daß auch das Ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ monomer ist, dessen Dimerisierung sterisch am wenigsten gehindert wäre.

Protonenresonanzspektren.

Die ^1H -Kernresonanzspektren der Ylide leiten sich von denen der zugrundeliegenden Phosphoniumsalze ab.

Die Phosphoniumsalzspektren sind von Hendrickson²²⁾ und Griffin²³⁾ beschrieben worden. Diesen Arbeiten zufolge

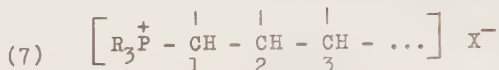
a) Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Loughborough, England, für die Messungen (Gerät: Perkin Elmer R 10).

21) A.J. Speziale u. k.W. Ratts, J.Am.Chem.Soc. 85 (1963) 2790.

22) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims u. H.D. Kaesz, Tetrahedron 20 (1964) 449.

23) C.E. Griffin u. M. Gordon, J.Organometal.Chem. 3 (1965) 414.

wird die chemische Verschiebung der Protonen am C^1 durch die positive Ladung des benachbarten Phosphoratoms stark erniedrigt. Dieser Effekt zeigt sich in geringerem Maße auch noch bei den C^2 -Protonen. a)



Auch die Effekte elektronenanziehender oder elektronenliefernder Substituenten R am Phosphor wirken sich über eine verstärkte oder verringerte Positivierung des Phosphors auf die chemische Verschiebung der Protonen in 1-Stellung aus. Ebenso verringern Substituenten mit elektronenanziehender Wirkung am C^1 die chemische Verschiebung der C^1 -Protonen im Vergleich zu den Methylsalzen $[R_3\overset{+}{P}-CH_3] X^-$, desgleichen überraschenderweise auch Alkylgruppen. Die Resonanzsignale der Protonen am C^1 und am C^2 werden durch Spin-Spin-Kopplung aufgespalten. Die Kopplungskonstanten J_{P-H} sind für C^2 -Protonen größer als für C^1 -Protonen.

$$\begin{aligned} {}^2J_{P-H} &: 12,4 - 16,2 \text{ Hz,} \\ {}^3J_{P-H} &: 17,2 - 19,6 \text{ Hz. b)} \end{aligned}$$

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Phosphoniumsalze sind weitgehend unabhängig von Temperatur und Konzentration der Lösung und vom Anion X^- . Die chemische Verschiebung ist jedoch vom Lösungsmittel abhängig. 22)

In den Tab. 2 - 4 sind die Protonenresonanzspektren der im Lauf dieser Arbeit vermessenen Ylide wiedergegeben.

a) Die chemische Verschiebung wird in τ -Werten angegeben, TMS = 10 ppm.

b) Die Indexzahl vor dem Symbol J (Kopplungskonstante) gibt die Zahl der zwischen den koppelnden Kernen liegenden Bindungen an (vgl. 24)).

24) B.J. Jonin, B.W. Lebedew u. A.A. Petrow, J. obsc.chim. 37 (1967) 1174.

Tab. 2. NMR-Spektren^{a)} von Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-R}$.

Nr.	R	H_α τ (ppm $\pm 0,05$)	Sig- nale	$\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz $\pm 0,5$)	H	τ (ppm)	$\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	$\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)	Lö- sungs- mittel
1	H	9,8	2	7					Dioxan
2	Me	9,45	8	17	CH_3	8,3	19	7	Dioxan
3 ²⁵⁾	Ph	7,2	2	18,5					C_6D_6
4 ^{b)}	Nph	6,6	2	17					C_6H_6
5	$\text{CH}=\text{CHPh}$	6,9	4	14					Cl-Ph
6 ²⁵⁾	COOCH_3	6,95	2	22	OCH_3	6,45 (70%)			CDCl_3
		7,15	2	20,5		6,65 (30%)			
7 ²⁵⁾	COCH_3	6,3	2	24,5	CH_3	7,9	2		CDCl_3
8 ²⁶⁾	COPh	5,55	2	24					CDCl_3
9 ²⁵⁾	COCH_2- $-\text{CH}_2\text{Ph}$	6,3	2	25					CDCl_3
10 ^{c)}	COCH_2 COCH_2	6,1	2	27	CH_2	7,3	3		CDCl_3
11	$\text{CO}-$ $-\text{CHMe}_2$	6,25	2	27	Me	8,7	3	7	Cl-Ph
12 ²⁷⁾	CN	8,4	2	7,5					CDCl_3
13 ^{d)}	$\text{COO}-$	6,8(70%)	2	21	$\text{CH}=\text{CH}_2$ Multiplett,				CDCl_3
	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	7,0(30%)	2	20		5,0 - 6,3			
14 ⁹⁾	SiMe_3	10,25	2	9,5	SiMe_3	10,35			C_6D_6

a) Geräte: JEOL, 60 u. 100 MHz.

b) H.J. Bestmann u. J.P. Snyder, unveröffentlicht.

Nph = 1-Naphthyl.

c) Bis-ylid. H.J. Bestmann u. W. Biedermann, unveröffentlicht.

d) 2 Rotamere. H. Ringsdorf u. U. Beyer, unveröffentlicht.

Tab. 3. NMR-Spektren von Yliden $R_3P=CH-R'$.

Nr.	R	R'	τ_{H_d} (ppm)	$^2J_{P-H}$ (Hz)	H	τ (ppm)	J_{P-H} (Hz)	Lösungs- mittel
1 ¹⁹⁾	CH ₃	H	10,75	7	CH ₃	8,8	12,6	keines
2 ²⁸⁾	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	11,05	8	SiCH ₃	10,3		keines
					PCH ₃	8,8	13	
3	n-Bu	COOCH ₃	7,7	20	OCH ₃	6,5		CDCl ₃
4	n-Bu	COPh	6,3	22				CDCl ₃
5 ²⁹⁾	Cyclo- hexyl	COOCH ₃	7,7	a)	OCH ₃	6,5		CDCl ₃

a) Von den Signalen der Cyclohexylprotonen überlagert.

- 25) H.J. Bestmann u. J.P. Snyder, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 3936.
2 Rotamere.
- 26) F. Ramirez u. S. Dershovitz, J.Org.Chem. 22 (1957) 41.
- 27) S. Trippett u. B.S. Walker, J.Chem.Soc. 1959, 3874.
- 28) H. Schmidbaur u. G. Jonas, Angew.Chem. 79 (1967) 412.
- 29) H.J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem.Ber. 96 (1963) 1899.

Tab. 4. NMR-Spektren von Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{R}'$.

Nr.	R	R'	$\tau_{\text{H}\beta}$ (ppm)	$^3\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	H:	τ (ppm)	Lösungs- mittel
1	Me	Me	8,25	16			Dioxan
2	Me	Ph	8,3	14,5			Dioxan
3 ^{a)}	Me	CN	8,25	15			CDCl_3
4 ³⁰⁾	Me	COOEt	8,25	14	OCCH_3	9,5 (55%) 8,65 (45%)	CDCl_3
5 ^{b)}	Et	COOMe	8,0	18,5	CCH_3	9,05	CDCl_3
6 ³¹⁾	CH_2	COOMe COOMe	7,05	17	OCH_3 OCH_3	6,7 6,55 6,72	CDCl_3

a) Diplomarbeit S. Pfohl, Erlangen 1967.

b) Dissertation H. Hartung, TH München 1964.

30) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, *Helv.Chim.Acta* 40 (1957) 1242.
Spektrum bei -10°C aufgenommen. 2 Rotamere, vgl. Nr. 6 u. 13, Tab. 2.

31) C. Osuch, J.E. Franz u. F.B. Zienty, *J.Org.Chem.* 29 (1964) 3721.

Diskussion der Kernresonanzspektren der Ylide.

Beim Vergleich der Spektren der Ylide mit den Spektren der zugehörigen Phosphoniumsalze fällt die wesentlich höhere chemische Verschiebung der Protonen am C^1 auf. Dies ist eine physikalische Bestätigung für das Vorliegen der Ylide in der polaren Ylidform (5), in der die negative Ladung am C^1 -Atom die Protonen stark gegen das äußere Magnetfeld abschirmt. Bereits Mavel ³²⁾ erklärte die hohe chemische Ver-

32) G. Mavel, *Studies of Phosphorus Compounds. In: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1* (Hrsg. J.W. Emsley, J. Feeney u. L.H. Sutcliffe) Pergamon Press, London 1966.

schiebung des α -Protons im Ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ ²⁸⁾³³⁾ (Tab. 3, Nr. 2) durch die negative Ladung am C^1 . Je nach dem Grad der Delokalisierung der negativen Ladung am C^1 werden die Signale der C^1 -Protonen von Yliden im Vergleich zu den Phosphoniumsalzen verschieden weit nach höheren Resonanzfeldstärken verschoben.

Die Differenz D der Resonanzfeldstärken,

$$D = \tau_{\text{H}_\alpha} (\text{Ylid}) - \tau_{\text{H}_\alpha} (\text{Salz}),$$

ist ein Maß für die Lokalisierung der Carbanionenladung am C^1 und damit für die Reaktivität des Ylids.

In Tab. 5 sind die D-Werte der stark basischen Ylide mit einem α -Proton angegeben. Diese Werte sind in geringem Maß vom Lösungsmittel abhängig.

Tab. 5. D-Werte für instabile Ylide.

Nr.	Ylid	H (ppm)	Lösungs- mittel	H (Salz) (CDCl_3)	D (ppm)
1 ⁹⁾	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	10,3	C_6D_6	6,8	3,5
2 ¹⁹⁾	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$	10,75	keines	7,55	3,2
3	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Me}$	9,45	Dioxan	6,35	3,1
4	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	9,7	Dioxan	6,9	2,8
5	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$	7,2	C_6D_6	4,7	2,6
6	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh}$	6,9	$\text{Ph}-\text{Cl}$	5,05	1,85

Die D-Werte gestatten erstmalig eine direkte Messung der Lokalisierung der Carbanionenladung am C^1 . Bisher war man auf Rückschlüsse aus der Reaktivität der Ylide angewiesen und fand im allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Reaktionsfreudigkeit mit den induktiven oder mesomeren Effekten der C^1 -Substituenten. Elektronenanziehende Substituenten schwächten die Reaktivität ab, elektronenliefernde Reste erhöhten sie⁴⁾.

33) N.E. Miller, Inorg.Chem. 4 (1965) 1458.

Eine Ausnahme bildete das Ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ (Tab. 5, Nr. 1). Hier sollte auf Grund des starken Elektronendrucks der SiMe_3 -Gruppe die negative Ladung am C^1 nur sehr wenig delokalisiert werden, was zu einer sehr großen Reaktivität führen sollte. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Ylid weniger basisch ist, als das Methylid ^{33a)}. Als Erklärung postulierten Schmidbaur⁹⁾ und Miller³³⁾ die Beteiligung einer mesomeren Grenzformel



mit fünfbindigem Silicium an der Struktur des Ylids, die zu einer Verringerung der negativen Ladung am Ylid-Kohlenstoff führt. Seyferth^{33a)} zeigte hingegen, daß auch das Ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CMe}_3$ weniger reaktiv ist als das Methylid; bei diesem Ylid ist eine ähnliche mesomere Grenzstruktur undenkbar, weil Kohlenstoff im Gegensatz zu Silicium nicht fünfbindig auftreten kann. Seyferth führt die geringere Reaktionsfähigkeit des Trimethylsilylmethylids gegenüber dem unsubstituierten Methylid nicht auf Delokalisierung der negativen Ladung, sondern auf sterische Effekte der sperrigen SiMe_3 -Gruppe zurück. Der große D-Wert dieses Ylids zeigt, daß die Delokalisierung der negativen Ladung tatsächlich sehr gering ist und stützt damit die Ansicht Seyferths.

Bei einem Vergleich der D-Werte der Ylide Nr. 1 und 3 (Tab.5) wird der Einfluß der stationären Liganden am Phosphor auf die Lokalisierung der negativen Ladung am C^1 sichtbar. Der gegenüber Phenylgruppen geringere elektronenanziehende Effekt von Methylgruppen äußert sich über eine geringere Positivierung des Phosphors in einem größeren D-Wert für das Trimethylphosphin-methylid (vgl.²⁹⁾). In ähnlicher Weise wirkt sich in diesem Ylid die negative Ladung des Ylid-kohlenstoffatoms über den Phosphor hinweg in Form erhöhter Abschirmung auf die drei stationären Methylgruppen aus. Ihre chemische Verschiebung¹⁹⁾ beträgt im Salz 7,55 ppm, im Ylid dagegen 8,8 ppm.

^{33a)} D. Seyferth u. G. Singh, J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 4156.

Für die Triphenylphosphinalkylene Nr. 1 und 3-6 ergibt sich eine Reihenfolge der D-Werte, wie sie aufgrund der elektronenanziehenden Effekte der Substituenten am C¹ zu erwarten ist.

Tab. 6 zeigt die D-Werte für stabile Ylide analog Tab. 5. Ylide und Salze sind jeweils in Deuteriochloroform vermessen worden. Vermutlich deswegen sind die D-Werte der Tab. 6 nur untereinander, aber nicht mit denen der Tab. 5 vergleichbar.

Tab. 6. D-Werte stabiler Ylide $L_3P=CH-R$.

Nr.	L	R	τ_{H_α} , Ylid (CDCl ₃)	τ_{H_α} , Salz (CDCl ₃)	D
1	Ph	COOMe	6,95	4,3	2,65
2	Ph	COMe	6,25	3,85	2,4
3	Ph	COPh	5,5	3,5	2,0
4	Bu	COOMe	7,7	5,65	1,95
5	Bu	COPh	6,3	4,25 ²⁵⁾	1,35
6 ^{a)}	Ph	CN	8,4	2,3	3,1

a) Wegen der zu geringen Löslichkeit in CDCl₃ wurde das Salz in F₃C-COOH vermessen, der D-Wert ist daher nur beschränkt vergleichbar.

Auch in Tab. 6 ergibt sich in den D-Werten der stabilen Ylide die nach den induktiven Effekten der C¹-Substituenten zu erwartende Reihenfolge. Triphenyl- und Tributyl-ylide können in ihren D-Werten allerdings nicht miteinander verglichen werden; Trialkylphosphinalkylene²⁹⁾ sind viel reaktionsfähiger als die Triphenylverbindungen, haben aber hier kleinere D-Werte. Die Differenz der D-Werte zwischen Carbo-methoxy- und Benzoyl-ylid ist jedoch bei beiden Verbindungs-klassen gleich, 0,4.

Die größeren D-Werte der Triphenylphosphinylide lassen sich folgendermaßen erklären. Die negative Ladung des C¹-Atoms wirkt teilweise auch auf die Phosphorliganden L. Dies zeigt sich z.B. im NMR-Spektrum des Ylids Me₃P=CH₂, in dem die Methylgruppensignale gegenüber dem Salz um 1,25 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Die auf die Phosphorliganden L übertragene Ladung wird durch elektrostatische Abstoßung zu einer geringen Aufweitung des Winkels L-P-L führen. In den Yliden mit L=Ph verursacht dies, verglichen mit den Salzen, eine stärkere Abschirmung^{a)} des α-H-Atoms durch die Phenyle am Phosphor und damit größere D-Werte. Abschirmeffekte von Phenylgruppen sind über Entfernungen bis zu 7 Å beobachtet worden³⁴⁾. Der räumliche Bau eines stabilen Ylids und die Anordnung der Phenyle am Phosphor, die das Auftreten einer Abschirmung wahrscheinlich macht, wurden von Wheatley³⁵⁾ durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Issleib³⁶⁾, in der pK_a-Werte von Triphenylphosphoniumsalzen mitgeteilt werden. Es ergibt sich für die Salze [Ph₃P⁺-CH-R] X⁻ folgende Reihe zunehmender Azidität in Abhängigkeit von R:



In der gleichen Reihenfolge nehmen die D-Werte ab, mit Ausnahme von D_(COOMe) < D_(CN) (vgl. Tab. 6).

a) Abschirmung (shielding) bedeutet Erhöhung der chemischen Verschiebung durch Anisotropieeffekte, Entschirmung (deshielding) bedeutet eine Erniedrigung.

34) L.M. Jackmann, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London 1959.

35) P.J. Wheatley, J.Chem.Soc. 1965, 5785; vgl. l.c.21).

36) K. Issleib u. R. Lindner, Liebigs Ann.Chem. 707 (1967)120.

Für die chemische Verschiebung der Ylidprotonen in β -Stellung zeigte sich an den drei untersuchten Salz-Ylid-Paaren, daß die Signale des Ylids in zwei Fällen bei niedrigerer Feldstärke erscheinen als die des zugehörigen Salzes.

Tab. 7. Chemische Verschiebung der β -Protonen instabiler Ylide

Nr.	Ylid	$\tau_{H\beta}$, Dioxan (ppm)	$\tau_{H\beta}$ (Salz) $CDCl_3$ (ppm)
1	$Ph_3P=CH-Me$	8,3	8,6
2	$Ph_3P=CMe_2$	8,25	8,6
3	$Ph_3P=CMe-Ph$	8,3	8,2

Die gegenüber Salzen geringere chemische Verschiebung der β -Protonen der Ylide läßt auf Doppelbindungsanteile der PC-Bindung schließen, wenn man annimmt, daß eine PC-Doppelbindung einen ähnlichen Anisotropieeffekt ausübt wie eine CC-Doppelbindung, die bekanntlich³⁷⁾ benachbarte Protonen zu niedrigeren Feldstärken verschiebt. In der Literatur finden sich bereits Hinweise auf PC-Doppelbindungsanteile der Ylidbindung. Lüttke und Wilhelm⁶⁾ berechneten aus der IR-Frequenz der $P-CH_2$ -Schwingung des Methylids für dieses einen PC-Bindungsgrad von 1,3, und die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte PC-Bindungslänge von Yliden ist geringer als die bekannter PC-Einfachbindungen⁴⁾.

Die Ausnahmestellung des Ylid-Salz-Paares Nr. 3 ist vermutlich auf den Effekt zurückzuführen, der die Methylgruppe des Salzes gegenüber den Salzen von Nr. 1 und 2 bei geringerer Feldstärke erscheinen läßt. Dies scheint die Solvatation der C-Phenylgruppe durch Chloroform³⁸⁾ zu sein.

37) J.-L. Pierre, Ann.Chem. 1967, 187. Übersicht über Anisotropieeffekte.

38) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Pergamon Press, London 1966.

Bestmögliche Solvatation kann aus räumlichen Gründen nur dann erfolgen, wenn die Phenylringebene in Richtung auf die Methylgruppe steht, dadurch tritt Entschirmung der Methylprotonen auf. Dieser Effekt fällt beim Ylid in Dioxan weg, wodurch die Entschirmung durch die Ylidbindung überkompensiert wird.

Die Kopplungskonstanten des Phosphors mit den C^1 -Protonen $^2J_{P-H}$ haben bei den Yliden Beträge von 7-27 Hz, bei den Salzen hingegen nur von 12-20 Hz²³⁾. Diejenigen Ylide, für die eine mesomere Betainform (8) angenommen wird²⁶⁾, weisen P-C-H-Kopplungen von 20-27 Hz auf, die übrigen Ylide von 7-19 Hz (Tab. 2 und 3).



Die Kopplung zwischen zwei Atomkernen hängt vom Bindungswinkel (hier P-C-H) und von der Hybridisierung und Länge der Bindungen ab, über die sie erfolgt³⁹⁾. Auf Grund der verschiedenen kopplungskonstanten $^2J_{P-H}$ läßt sich also aussagen, daß sich die Ylide (8) in einer oder mehreren dieser Größen von den Yliden ohne β -Carbonylgruppe unterscheiden. Die mesomere Betainform bietet eine Erklärung für diese Unterschiede. In dieser Grenzformel sind durch die trigonale Hybridisierung des C^1 -Atoms der P-C-H-Bindungswinkel und die Länge der Bindung C^1-H den anderen Yliden gegenüber verschieden.

Für die Kopplungen H-C-H und H-C-C-H sind quantitative Zusammenhänge zwischen der Kopplungskonstante J_{H-H} und dem Bindungswinkel H-C-H, bzw. dem Diederwinkel zwischen den Ebenen HCC und CCH beschrieben³⁹⁾, für Kopplungen zwischen Phosphor und Wasserstoff dagegen bisher noch nicht.

39) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie. Springer Verlag, Heidelberg 1965.

Ungefähr parallel mit der Zunahme der Kopplung $^2J_{P-H}$ infolge zunehmender Beteiligung der Betainform der β -Keto-ylide geht die Abnahme der C=O-Frequenz im IR, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

Ylide $L_3P=CH-CO-R$		$^2J_{P-H}$	$\nu_{C=O}$
L	R	(Hz)	(cm^{-1})
Ph	$CH=CH_2$	20, 21	1640
Bu	O-Me	20	1615, 1640
Ph	O-Me	22, 20,5	1615
Bu	Ph	22	1520
Ph	Ph	24	1515
Ph	Me	24,5	1540
Ph	i-Pr	27	1515
$(Ph_3P=CH-CO-CH_2-)_2$		27	1525, 1560

Die Abnahme der C=O-Frequenz wird durch Abnahme des Bindungsgrades der CO-Doppelbindung erklärt, wie sie in Richtung auf die mesomere Betainformel mit CO-Einfachbindung hin erfolgt²⁶⁾. Die Befunde der IR- und NMR-Spektren sprechen also in weitgehender Übereinstimmung für eine Beteiligung der 1.4-dipolaren mesomeren Form in der Struktur der β -keto-ylide.

Die Phosphorkopplung mit den β -Protonen ist in den untersuchten Yliden mit $^3J_{P-H} = 14-19$ Hz mit der der Phosphoniumsalze vergleichbar (17-20 Hz). Eine Ausnahme bildet das Ylid $Ph_3P=C(OPh)-CH_2-COOMe$ ⁴⁰⁾ mit $J = 28$ Hz.

"Long range"-Kopplung zwischen Phosphor und Wasserstoff in Phosphoniumverbindungen.

Mit "Long range"-Kopplung werden Spin-Spin-Wechselwirkungen über mehr als drei Bindungen hinweg bezeichnet.

40) Dissertation G. Graf, TH München 1966.

In der vor kurzem erschienen Übersicht²⁴⁾ über P-H-Kopplungskonstanten des drei- bis sechsbindigen Phosphors über eine bis acht Bindungen sind keine Angaben über P-H-Fernkopplung in Phosphoniumverbindungen enthalten. Daher werden in Tab. 8 Beispiele aus der Literatur (bis einschließlich August 1967) und aus eigenen Messungen aufgeführt.

Tab. 8. Beispiele für P-H-"Long range"-Kopplung.

Nr.	J_{P-H} (Hz) Lit.
1 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{NO}_2] \text{Cl}^-$	2,2 23)
2 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3] \text{Cl}^-$	6,0 41)
3 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}_3] \text{Cl}^-$	0,4 41)
4 a) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	2
5 a) $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-]_2$	3
6 a) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}(\text{O})-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	CH: 2 CH ₃ : 3
7 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{C}(\text{O}=\text{CMe})=\text{CH}-(\text{H}, \text{Ph})_2] \text{Cl}^-$	3
8 b) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-(\text{H}, \text{Ph})_2$	2
9 a) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{O}=\text{CMe})-\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}-\text{CH}_3$	CH: 3,8 42) CH ₃ : 3,5

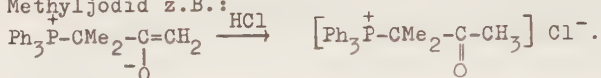
a) Mesomere Betainform eines Ylids.

b) Für diese Betaine steht auch eine Struktur mit fünfbindigem Phosphor zur Diskussion, vgl. S.52.

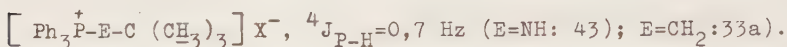
41) K. Khaleeluddin u. J.M.W. Scott, Chem.Comm. 1966, 511.

42) Dissertation O. Rothe, TH München 1966.

In den Beispielen der Tab. 8 befindet sich jeweils eine CC-Doppelbindung zwischen dem Phosphor- und dem koppelnden Wasserstoffatom, oder es läßt sich eine mesomere Betainform annehmen, in der diese Bedingung erfüllt ist. An den Betainen Nr. 8 zeigte sich, daß die P-H-Long-range-Kopplung verschwindet, wenn die Doppelbindung in eine Einfachbindung übergeführt wird, wie z.B. bei der Umsetzung mit Säuren oder Methyljodid z.B.:



Lediglich in einem einzelnen Fall tritt P-H-Fernkopplung, die allerdings gering ist, ohne eine dazwischenliegende Doppelbindung auf:



Die Lösungsmittelabhängigkeit der Ylidspektren.

Protonensignale sind im allgemeinen Lösungsmittelabhängig⁴⁴⁾. Über die Art der Lösungsmittelabhängigkeit liegt eine ausführliche Untersuchung am Maleinsäureanhydrid (MA) vor⁴⁵⁾. Diese Modellsubstanz hat eine elektronenarme Doppelbindung, mit der sich aromatische Lösungsmittel assoziieren können. Die meisten Aromaten, am stärksten diejenigen mit elektronenliefernden Substituenten, erhöhen die Resonanzfeldstärke des MA-Signales, Nitrobenzol und Hexafluorbenzol dagegen verschieben das MA-Signal zu niedrigeren Feldstärken, bezogen auf eine Lösung von MA in Chloroform. Die erstgenannten Lösungsmittel wirken dem MA gegenüber als Elektronendonatoren, die letzteren als Elektronenakzeptoren.

43) F. Kaplan, G. Singh u. H. Zimmer, J.Chem.Phys. 67 (1963)250

44) N.S. Bhacca and H.D. Williams, Applications of NMR-spectroscopy in Organic Chemistry. Holden-Day, Inc., San Francisco 1964, S. 159-176.

45) C. Ganter, L.G. Newman u. J.D. Roberts, Tetrahedron 1966, Suppl. 8, Part II, 507.

An den C^1 -Protonensignalen der stark basischen Ylide stellten wir ebenfalls eine derartige Lösungsmittelabhängigkeit fest. Als Bezugslösungsmittel wurde Dioxan verwendet, weil die Ylide mit Chloroform reagieren⁵⁾.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 9. Lösungsmittelabhängigkeit der τ_{H_α} -Werte von Yliden.

	τ_{H_α} (ppm) in		
	Dioxan	Chlorbenzol	Benzol
$Ph_3P=CH_2$	9,8	9,4	9,3
$Ph_3P=CH-Me$	9,45	9,15	9,05.

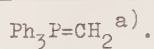
Die chemischen Verschiebungen der C^1 -Protonen in Benzol und Chlorbenzol sind geringer als der Bezugswert in Dioxan, und zwar um jeweils ähnliche Beträge. Daraus kann geschlossen werden, daß Benzol gegenüber der Carbanionenladung der Ylide als Elektronenakzeptor wirkt. Für die Erniedrigung der chemischen Verschiebung durch Chlorbenzol gibt es zwei mögliche Deutungen. Entweder Chlorbenzol wirkt ebenfalls als Elektronenakzeptor, überraschenderweise schwächer als Benzol, oder die freien α -Elektronenbahnen des Chloratoms treten mit der Carbanionenladung des Ylids in Wechselwirkung. In diesem Fall träte Entschirmung des α -Protons durch den aromatischen Ring ein und vielleicht auch eine geringe Delokalisierung der negativen Ladung.

Die Temperaturabhängigkeit der C^1 -Protonensignale von Yliden.

J.P. Snyder²⁵⁾ berichtete vor kurzem, daß die C^1 -Protonensignale von Yliden $Ph_3P=CH-R$ bei tiefer Temperatur als Dublett erscheinen (Aufspaltung durch den Phosphor), aber bei Temperaturerhöhung in breite Singulettts übergehen, vgl. Abb. 1a und 1b. Ein Teil der vorliegenden Arbeit bestand darin, diesen Effekt aufzuklären.

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, $=\text{CHMe}$, $=\text{CHCN}$ und $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen untersucht. Dabei waren die koaleszenztemperaturen, d.s. diejenigen Temperaturen, bei denen eine Aufspaltung des Signals eben verschwindet, in jedem Lösungsmittel verschieden und auch bei verschiedenen Proben der gleichen Verbindung im gleichen Lösungsmittel nicht reproduzierbar.

Abb. 1a. Temperaturabhängigkeit des $=\text{CH}_2$ -Signals von



(60 MHz, Chlorbenzol als Lösungsmittel, vgl. Tab. 2, Nr. 1)

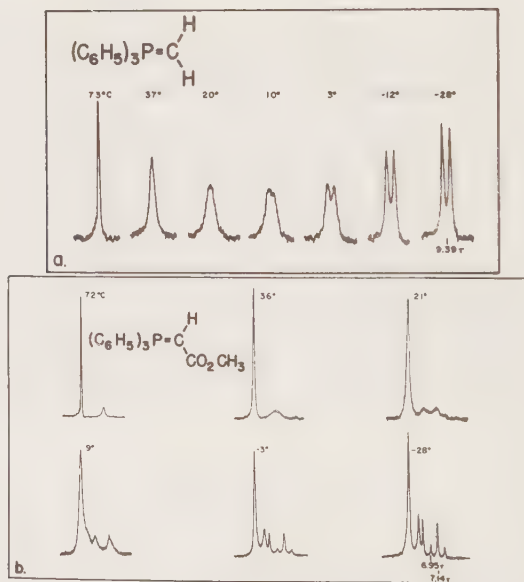
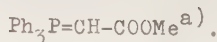


Abb. 1b. Temperaturabhängigkeit des Spektrums von



(60 MHz, CDCl_3 , ohne Ph-Signale, vgl. Tab. 2, Nr. 6), %

(zu Abb. 1b)

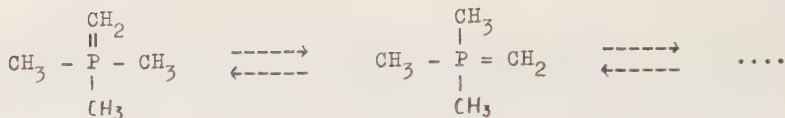
Signale bei -28° (v.l.n.r.): Methylgruppen (2 Singulets) der beiden Rotameren und 2 $P=CH$ -Dubletts der Rotameren (im gleichen Intensitätsverhältnis wie die Me-Signale).

a) Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Prof.Dr. J.P. Snyder zur Verfügung gestellt.

Das NMR-Spektrum des Triphenylphosphin-äthylids $Ph_3P=CH-Me$ zeigte in Abhängigkeit von der Temperatur einen zusätzlichen Effekt (Abb. 2). Bei Raumtemperatur erschien das α -H-Signal in der erwarteten Form, durch die Nachbarschaft des Phosphors und der Methylgruppe in zwei Quartette aufgespalten. Die Protonen der Methylgruppe gaben zwei Dubletts. Bei Temperaturerhöhung ging das α -H-Signal in ein breites Singulett über und das Methylgruppensignal in ein einziges Dublett. Im C^1 -Protonensignal war also die Aufspaltung sowohl durch den Phosphor als auch durch die Methylgruppe verschwunden, im Methylsignal die H-H-Kopplung. Wenn, wie zunächst vermutet, eine Änderung der Hybridisierung der $P=C$ -Bindung die Ursache für das Verschwinden der $P-C^1$ -Kopplung gewesen wäre^{a)}, so hätte davon mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Kopplung $^3J_{P-H}$ betroffen werden sollen, was nicht der Fall war.

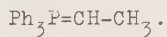
Inzwischen war die Arbeit von Schmidbaur und Tronich¹⁹⁾ über das Trimethyl-methylenphosphoran erschienen. Darin wird berichtet, daß im NMR-Spektrum dieses Ylids (s. Tab. 3, Nr. 1) die Dubletts sowohl der Methylgruppen als auch der Methylengruppe beim Erwärmen zunächst in zwei Singulets und bei weiterer Temperaturerhöhung auf etwa $100^{\circ}C$ in ein einziges Singulett übergehen. Beim Abkühlen tritt die ursprüngliche Multiplizität der Signale wieder auf. Schmidbaur deutete diese Erscheinung als Folge eines raschen Protonenaustauschs, der bei höherer Temperatur alle 11 Protonen und damit alle 4 C-Atome äquilibriert:

a) J.P. Snyder, Diskussionsbeitrag.



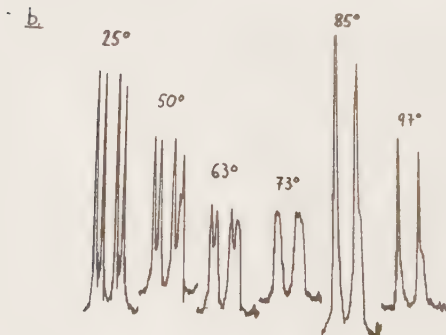
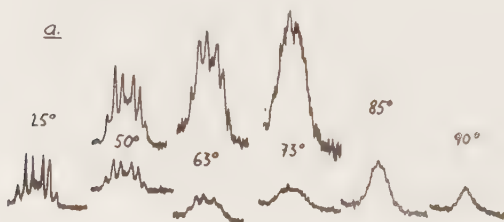
Durch Protonenkatalyse wird die Äquilibrierung der H-Atome schon bei Raumtemperatur erreicht (z.B. durch Zusatz von Methanol in Spuren)¹⁹⁾. Ein Mechanismus für diesen Austausch wurde nicht angegeben.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von



(100 MHz, ohne Phenylsignale, Lösungsmittel: Dioxan, vgl. Tab. 2, Nr. 2)

a.: =CH-, =9,45 ppm, $^2J_{\text{P-H}}=17$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7$ Hz.



b.: -CH₃, =8,5 ppm, $^3J_{\text{P-H}}=19$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7$ Hz.

Reversibler Protonenaustausch.

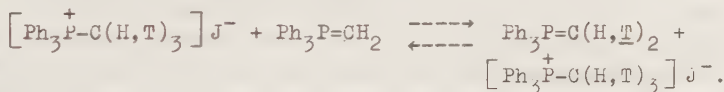
Die Anwesenheit von Spuren protonenliefernder Substanzen, etwa Wasser oder Säuren, bot sich auch für den zu untersuchenden Fall der Triphenylphosphinalkylene als Erklärung für das Verschwinden der $P-H_{\alpha}$ -Kopplung an.

Einige Ylidspektren waren z.B. in Chloroformlösung aufgenommen worden, und Chloroform enthält stets Spuren freier Salzsäure^{a)}.

Ylide reagieren mit Säuren zu Phosphoniumsalzen¹⁾:



Dies ist die Umkehrung der gebräuchlichsten Darstellungsmethode³⁾. H.J. Bestmann¹⁰⁾ konnte durch Tritiummarkierung zeigen, daß zwischen einem Ylid und dem zugehörigen Phosphoniumsalz durch Umylidierung¹⁰⁾ ein Gleichgewicht besteht:



Im entsprechenden Versuch war eine Lösung des Methylids in Toluol über einem Bodensatz von tritiummarkiertem Methylsalz 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt worden. Anschließend ließen sich 6 % des eingesetzten Tritiums im Ylid nachweisen, wie obige Gleichung zeigt.

Um zu prüfen, ob die Dublettaufspaltung des Methylidsignales (Tab. 2, Nr. 1) etwa durch Spuren von Phosphoniumsalz infolge rascher reversibler Umylidierung verhindert wird, wurde das Spektrum des Methylids über einem Bodensatz von Methylsalz aufgenommen (Abb. 3). Die Methylengruppe gab schon bei Raumtemperatur ein breites Singulett, während das Ylid

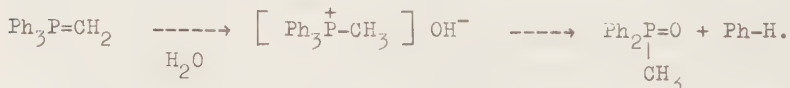
a) Diskussionsbeitrag von Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, vgl. 46).

46) S. Fliszár, R.F. Hudson u. G. Salvadori, Helv.Chem.Acta 46 (1963) 1584.

ohne den Salzzusatz bei Raumtemperatur ein scharfes Dublett zeigt, das erst bei Erhöhung der Temperatur in ein Singulett übergeht. Durch die Salzzugabe war die Konzentration an protonenliefernder Substanz so weit erhöht worden, daß die Umylidierungsgeschwindigkeit bereits bei Raumtemperatur groß genug war, um das Auftreten der Phosphorkopplung zu verhindern^{a)}. Bei der Probe ohne Salzzusatz wurde die Umylidierung erst bei höherer Temperatur hinreichend rasch. Das Lösungsmittel war Dioxan, das höchstens Spuren an Phosphoniumsalz löst, die im Spektrum nicht sichtbar wurden. (Abb. 3, S. 29).

Die Umylidierung mußte dem obigen Versuch zufolge in Anwesenheit nennenswerter Mengen an Salz bei Raumtemperatur bereits ausserordentlich rasch erfolgen.

In folgenden Versuchen ließ sich die Aufspaltung des Methylengruppensignales des Methylids auch durch geringe Mengen an Methanol und Wasser unterdrücken. Alkohole reagieren mit Yliden zu Phosphonium-alkoholaten³⁾, die mit dem Ylid ein Umylidierungsgleichgewicht ausbilden. Wasser bildet primär Phosphoniumhydroxide, die eine Zeitlang beständig und vermutlich ebenfalls zur Umylidierung befähigt sind. Die Lebensdauer der Phosphoniumhydroxide zeigt sich, wenn man festes Ylid, z.B. Methylid, mit Wasser versetzt. Nach heftiger Reaktion ist die Lösung gegen Indikatorpapier deutlich alkalisch, nach Stehen über Nacht jedoch neutral^{b)}. Das Phosphoniumhydroxid zerfällt weiter in einen Kohlenwasserstoff und in ein Phosphinoxid¹¹⁾, z.B.:



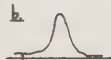
a) Vgl. L.c.39), zeitabhängige Phänomene, S. 74 ff.

b) Dieser Versuch wurde zusammen mit Herrn Cand.Phil. G. Hertel durchgeführt.

Abb. 3. Verhinderung der Signalaufspaltung P-H_α durch
protonenaktive Verunreinigungen.

=CH₂-Signal des Methylids Ph₃P=CH₂
(in Dioxan, 60 MHz, 23 °C):

a.: reine Lösung.



b.: Lösung über einem Bodensatz
von Methylsalz Ph₃P⁺-CH₃ J⁻.

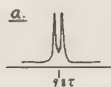


Abb. 4. Deuteriumaustausch zwischen
Ph₃P=CD₂ und Ph₃P=CH-CH₃.

Schematische Wiedergabe,
60 MHz, Lösungen in Dioxan.

a.: Ph₃P=CD₂ (enthält noch etwa
20 % H in der Methylengruppe).



b.: Ph₃P=CH-CH₃, annähernd glei-
che Molarität wie a.



c.: Vereinigte Lösungen a. und b.



Beim Zerfall des Phosphoniumhydroxids wird jeweils der elektronegativste Phosphorligand abgespalten¹¹⁾, im Beispiel also Phenyl.

Das Ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ ^{28)a)} (Tab. 3, Nr. 2) behält im NMR-Spektrum die Aufspaltung der CH-Gruppe durch den Phosphor bei Temperaturerhöhung bis 130 ° bei (weiter wurde nicht erhitzt). Das ist dadurch zu erklären, daß dieses Ylid mit Spuren protonenliefernder Verbindungen nicht zum Salz, sondern zu nichtaziden Endprodukten reagiert²⁸⁾:



Dieser Befund stützt indirekt die Annahme, daß es Phosphoniumverbindungen sind, die die P-H-Kopplung in Yliden durch raschen Austausch der α -Protonen verhindern können.

Deuteriumaustausch zwischen Yliden durch Umylidierung.

In einem weiteren Versuch ließ sich zeigen, daß die Umylidierung auch in Gegenwart von nur sehr geringen Mengen saurer Verunreinigungen äußerst rasch verläuft. (Snyder²⁵⁾ nahm auf Grund der Versuchsergebnisse von H.J. Bestmann¹⁰⁾ an, daß sich die Umylidierung bei Raumtemperatur nicht so leicht abspielen sollte, daß dadurch die Temperaturabhängigkeit der Ylidspektren erklärt werden kann.)

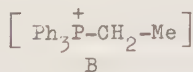
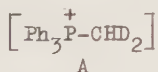
Beim Zusammengeben äquimolekularer Lösungen von deuteriertem Methyloid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$ und Äthyloid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Me}$ zeigte sich im NMR-Spektrum der Mischung (Abb. 4), daß das Äthyloid weitgehend deuteriert worden war:



a) Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Zusage einer Probe dieses Ylids.

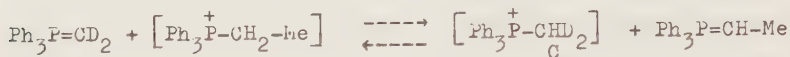
Dies läßt sich aus dem (in Abb. 4 schematisch wiedergegebenen) Spektrum der Mischung an folgendem erkennen. Die Höhe des $=CH_2$ -Signales in der Mischung (9,8 ppm) hat gegenüber dem eingesetzten Methylid, das noch etwa 20 % der molaren Menge an Wasserstoff enthielt, stark zugenommen, $Ph_3P=CD_2 \rightarrow Ph_3P=CHD$. Außerdem tritt das doppelte Quartett des α -H-Signales des Äthylids (bei 9,45 ppm zentriert) aus dem Untergrundrauschen nicht mehr hervor; seine Intensität hat also stark abgenommen. Noch deutlicher ist der Einbau von Deuterium in der α -Position des Äthylids an der Form der Methylgruppensignale der Mischung, zwei unscharfen Triplets, zu erkennen. Es ist dies eine Überlagerung der zwei Dubletts des Ausgangsylides, die viel schwächer geworden sind, mit den zwei Singulets des deuterierten Äthylids $Ph_3P=CD-CH_3$. In diesem wird die Methylgruppe nur mehr durch den Phosphor aufgespalten, die Kopplung H-H tritt wegen des Austausches des α -H gegen Deuterium nicht mehr auf. (Eine vicinale Kopplung $H-C-C-D$ ist unbekannt; sie ist auch bei Yliden kaum zu erwarten, da nicht einmal das Auftreten einer geminalen H-D-Kopplung im Ylid $Ph_3P=CHD$ mit Sicherheit zu erkennen ist^{a)}.)

Das Versuchsergebnis läßt sich auf folgende Weise erklären. Durch Spuren azider Verunreinigungen waren geringe Mengen an Phosponiumionen A und B entstanden, die mit den beiden Yliden Umylidierungsgleichgewichte¹⁰⁾ ausbilden.

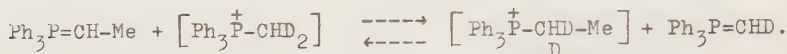


a) Herrn Dr. A. Maercker, Erlangen, sei für eine ausführliche Diskussion über Deuterierungen und Isotopeneffekte herzlich gedankt.

Die Umylidierung zwischen A und dem deuterierten Methylid sowie zwischen B und dem Äthylid sind ohne Einfluß auf die Verteilung von Wasserstoff und Deuterium zwischen den Yliden. Daneben bestehen aber auch noch Gleichgewichte zwischen Methylid-d und Äthylsalz bzw. zwischen Äthylid und Methylsalz-d, die zum Austausch führen:



und



Aus den Salzen C und D können beliebige Ylidmoleküle jeweils Protonen oder Deuteronen aus der α -Stellung eliminieren, so entstehen neben den Ausgangsverbindungen das deuterierte Äthylid und das halbdeuterierte Methylid.

Der H-D-Austausch hat sich in dem beschriebenen Versuch in kurzer Zeit (zwischen Vermischen der Lösungen und Aufnahme des Spektrums verging etwa eine halbe Stunde) bei Raumtemperatur vollzogen. Die Umylidierung, die diesen Austausch verursacht, muß also rasch verlaufen. Andererseits war aber im obigen Versuch die Umylidierungsgeschwindigkeit nicht groß genug, um die P-C-H-Kopplung im entstandenen Methylid oder die H-H-Kopplung der Methylgruppe des nicht umgesetzten Äthylids zu verhindern. Die Konzentration der sauren Verunreinigungen war also sehr gering.

Über die Verteilung von H und D auf die einzelnen Ylide läßt sich keine quantitative Aussage machen, weil sich die entsprechenden Signale nicht getrennt integrieren lassen.

Nachdem der Effekt der "Temperaturabhängigkeit der P-H-Kopplung" mit großer Wahrscheinlichkeit auf Spuren Protonen liefernder Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte, die eine rasche, reversible Umylidierung verursachen, wurde in einigen Fällen die zu erwartende Multiplizität der H^1 -

Protonensignale unter verschärften Reinheitsbedingungen bereits bei Raumtemperatur erhalten. So zeigte zweimal aus absolutem Benzol umkristallisiertes Methoxycarbonylmethylen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OMe}$ vom Fp. $171-73^\circ$ (Lit.⁴⁷⁾: 168°) bei 23° in Tetrachlorkohlenstoff (über Al_2O_3 gereinigt) die Signale der beiden Rotameren, zwei Methylgruppen- und zwei durch den Phosphor verschieden stark aufgespaltene α -Protonensignale (Tab. 2, Nr. 6, Abb. 1b). In diesem Fall hatten die Verunreinigungen nicht nur die Aufspaltung der H^1 -Signale verhindert, sondern auch die gehinderte Rotation⁴⁸⁾ (vgl. S. 34) erleichtert, vermutlich ebenfalls über den Mechanismus der Umylidierung. Durch ähnliche Reinheitsmaßnahmen blieb die H^1 -Signalform des Äthylids, 2 Quartette (Abb. 2) in Benzol bis über 90° erhalten.

Nach einer Untersuchung von Marsh und Goodman⁴⁹⁾ erscheinen in einigen substituierten Formamidinen $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}-\text{X}-\text{p}$ die Methylgruppen in C_6D_6 bei tiefen Temperaturen als zwei Singulett, bei Raumtemperatur als breites und bei erhöhter Temperatur als ein scharfes Signal. In CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ und Methanol- d_4 findet man auch bei -1° nur ein Signal. Obwohl die Ursache der Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen nicht mit Sicherheit feststeht, bietet sich auch hier als Erklärung für den Temperatur- und Lösungsmittelleffekt eine rasche reversible Protonierung des Aminstickstoffes durch HCl (CDCl_3) oder Wasser (aus den schwer zu reinigenden Lösungsmitteln DMSO und Methanol) an. Bezeichnenderweise erscheinen die Methylsignale von Verbindungen mit stark elektronenanziehendem Substituenten X (schwach basischer Aminstickstoff) schon bei Raumtemperatur getrennt.

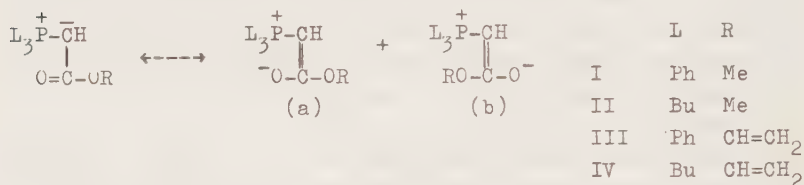
47) CH. Rüchardt, P. Panse u. S. Eichler,
Chem. Ber. 100 (1967) 1144.

48) H.J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, S.M.F. Oth,
J. Merenyi u. J. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3335.

49) J.P. Marsh, jr. u. L. Goodman, Tetrahedron Letters 1967, 165.

Rotamere Ylidformen.

Die Ylide I und III zeigen im NMR-Spektrum für das H^1 -Atom und für die Methyl- bzw. Vinylgruppe die jeweils doppelte Anzahl von Signalen, deren Integration zusammen der Formel entspricht (Tab. 2, Nr. 6 u. 13, Abb. 1b und 5)^{a)}. Es sind dies rotamere Formen (a) und (b), die durch die beschränkte Drehbarkeit um die C=C-Doppelbindung der mesomeren 1.4-dipolaren Ylidform erklärt werden⁴⁸⁾:



Die Zuordnung der Rotameren (a) und (b) zu den einzelnen NMR-Signalen scheint durch die Abschirmung der Phenylgruppen am Phosphor möglich, vgl. ⁵⁰⁾⁵¹⁾. Demnach erscheint diejenige Methylgruppe bei höherem Feld, die sich im Bereich des "shielding cone"⁵⁴⁾ (deutsch etwa: Abschirmkegel) eines aromatischen Ringes befinden kann, in obigem Fall also die Methylgruppe von (b) ^{b)}.

a) Wir danken Herrn Priv.Doz.Dr. H. Ringsdorf, Marburg/Lahn für Proben der Ylide III und IV.

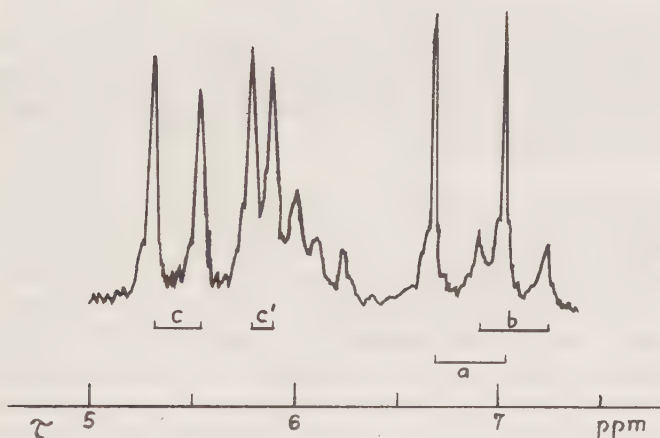
b) H.J. Bestmann u. J.P. Snyder, unveröffentlicht.

50) D.J. Martin, M. Gordon u. C.E. Griffin, Tetrahedron 23 (1966) 1831.

51) A. Sevin u. W. Chodkiewicz, Tetrahedron Letters 1967, 2975.

Abb. 5 NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

60 MHz, CDCl_3 , $+1^\circ\text{C}$, ohne Ph-Signale.



a, b: α -H-Dubletts der beiden Rotameren Formen des Ylids, Verhältnis etwa 4:1.

c, c': Zu $-\text{O}-\text{CH}=\text{}$ trans- und cis-ständige Protonen der $=\text{CH}_2$ -Gruppe des Rotameren mit a.

Die $-\text{O}-\text{CH}=\text{}$ -Signale der beiden Rotameren (zwei Quartette) sowie die zwei $=\text{CH}_2$ -Dubletts des Rotameren mit b (analog c, c') sind der Integration zufolge in dem Multiplett von 5-6,5 ppm enthalten.

Aus den Spektren der Tributylverbindungen II und IV ist das Vorhandensein von Rotameren nicht ersichtlich, auch nicht bei tiefen Temperaturen bis -40° (unterhalb dieser Temperatur werden die Lösungen zu viskos und geben daher unscharfe Signale).

Für diesen Gegensatz zwischen Triphenyl- und Tributyl-yliden gibt es folgende Deutungen:

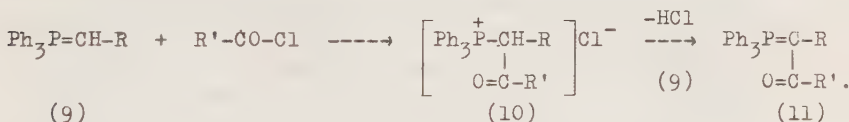
1. Es gibt auch bei den Butyl-yliden Rotamere, ihre chemischen Verschiebungen sind aber, mangels eines Abschirm-effektes einer Arylgruppe, innerhalb der Auflösungsgrenze des Meßgerätes gleich.
2. Durch den positiven induktiven Effekt der Butylgruppen auf den Phosphor wird eine P...O-Wechselwirkung, die in der Form (a) die Rotation erschwert, so gering, daß die Rotation auch bei tiefen Temperaturen so schnell verläuft, daß sie im NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen ist.

DIE REAKTIONEN INSTABILER 1.1-DISUBSTITUIERTER PHOSPHIN-

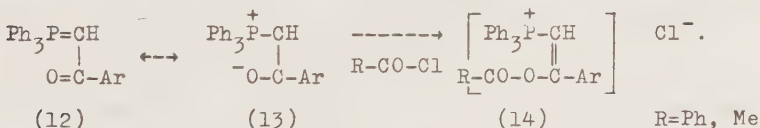
ALKYLENE MIT SÄURECHLORIDEN ZU ALLENEN UND BETAINEN.

Bisher beschriebene Reaktionen von Phosphoryliden mit Säurechloriden.

Ylide (9) mit 1-ständigem Wasserstoff bilden mit Säurechloriden Acylphosphoniumsalze (10). Diese reagieren mit einem weiteren Molekül des Ausgangsylids unter Umylidierung, weil im Acylsalz das H^1 -Atom stark sauer ist, und es entstehen acylierte Ylide (11)³⁾:



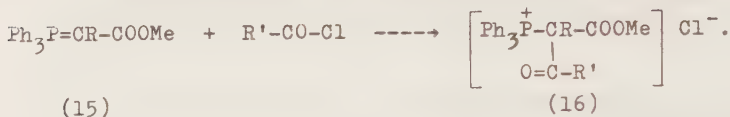
Aroyl-methylene (12) reagieren mit p-nitrobenzoylchlorid ebenfalls analog obiger Gleichung; mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid hingegen reagieren sie aus der mesomeren Betainform (13) unter O-Acylierung zu Enolester-salzen (14), ohne daß Umylidierung eintritt, denn das H^1 -Atom wird durch die O-Acylierung kaum stärker sauer⁵²⁾:



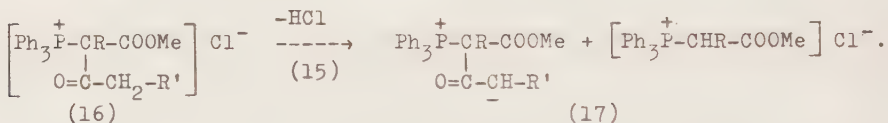
Stabile Ylide (15), die am C^1 keinen Wasserstoff mehr tragen, addieren ebenfalls Acylchloride. An den entstehenden

52) A.W. Dombrowskij, W.N. Listwan, A.A. Grigorienko, J.obšč.chem. 36 (1966) 1421; Chem.Abstr. 66 (1967) 11008.

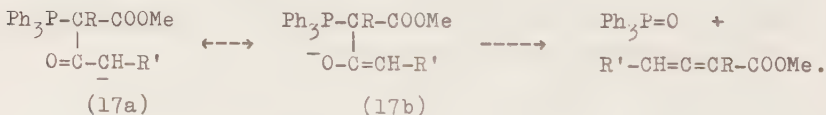
Salzen (16) sind in unserem Arbeitskreis präparativ interessante Abbaureaktionen durchgeführt worden⁵³⁾⁴⁰⁾.



In einigen Fällen greift das Ylid (15) jedoch das Salz (16) in 3-Stellung an und entzieht ihm den 3-ständigen Wasserstoff (γ-Eliminierung). Es entsteht das Betain (17) und daneben, wie bei der Umylidierung (α-Eliminierung), das Salz des Ausgangsylides, (15) + HCl.



Die Betaine (17) sind bei Raumtemperatur nicht beständig. Sie lassen sich durch eine mesomere Form (17b) beschreiben, aus der heraus Zerfall zu Phosphinoxid und 1-substituierten Allenencarbonsäureestern eintritt⁵⁴⁾:



Diese neue Reaktionsfolge bietet einen bequemen Zugang zu Allenencarbonsäuren und -estern, die bis dahin nur selten einfach herzustellen waren.

53) Dissertation H. Hartung, TH München 1964.

54) H.J. Bestmann u. H. Hartung, Chem.Ber. 99 (1966) 1998.

Reaktionen instabiler Ylide ohne α -Wasserstoff mit Säurechloriden.

Einleitung.

Nachdem die Umsetzung von Yliden ohne Wasserstoff am C^1 , die durch eine Methoxycarbonylgruppe COOMe stabilisiert sind, zu einer vielseitigen Allencarbonsäureester-synthese ausgebaut werden konnte⁵⁴⁾, sollte nun untersucht werden, ob instabile Ylide mit Säurechloriden in analoger Weise reagieren können. Auch hier muß man von Yliden ausgehen, die keine C^1 -Wasserstoffatome besitzen, weil sonst Umylidierung eintritt.

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich auch aus instabilen Yliden Allenkohlenwasserstoffe herstellen lassen. Darüber hinaus ließen sich in einigen Fällen die intermediären Betaine isolieren, die Vertreter einer interessanten, reaktionsfreudigen Verbindungsklasse sind.

Einige Allen-Synthesen.

Es werden hier nur die wichtigsten Darstellungsmöglichkeiten sowie die Synthesen über Triphenylphosphinalkylene erwähnt, weil es bereits zwei umfassende Übersichten über die Chemie der Allene aus neuerer Zeit gibt⁵⁵⁾⁵⁶⁾.

In den "Chemical Abstracts" sind die Allene als "Propadiens" bezeichnet.

1. Abspaltung von H-X (X = OH, Hal) in Nachbarschaft zu einer CC-Doppelbindung, Dies ist die allgemeinste Methode, z.B. ⁵⁷⁾:



55) H. Fischer, Cumulenes. In: The Chemistry of Alkenes; Hrsg. S. Patai, Interscience, London 1964.

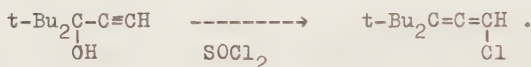
56) D.R. Taylor, The Chemistry of Allenes. Chem.Rev.67 (1967) 317.

2. Isomerisierung von Propinen. Bei den Reaktionen einer C-X-Bindung (X = H, OH, Hal, MgHal) in Nachbarschaft zu einer CC-Dreifachbindung findet teilweise bis überwiegend Isomerisierung zu Allenderivaten statt.

- a) Enthaloxygenierung von α -Halogenpropinen⁵⁸⁾ mit Cu/Zn in Alkohol oder mit LiAlH_4 , z.B.:



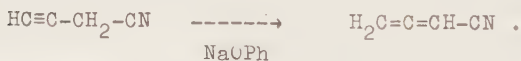
- b) Überführung von Propargylalkoholen in Halogenide mit SOCl_2 , PBr_3 oder HBr , z.B.⁵⁹⁾:



- c) Einwirkung elektrophiler Reagentien auf Propargyl-Grignard-Verbindungen, z.B.⁶⁰⁾:



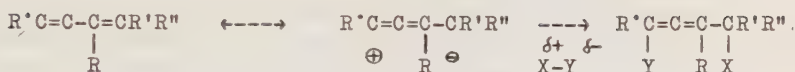
- d) Isomerisierung durch Basen, z.B.⁶¹⁾:



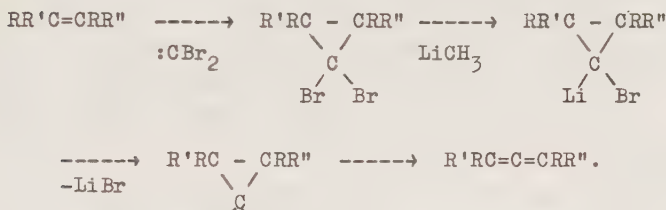
Die Isomerisierungen können teils durch die Mesomerie von ionischen Zwischenzuständen zwischen einer Propin- und einer Allenstruktur erklärt werden, teils durch zyklische Übergangszustände, die sich mit einem Reaktionspartner oder Katalysator ausbilden können, vgl.⁵⁵⁾.

- 57) L.F. Hatch u. H.D. Weiss, J.Am.Chem.Soc. 77 (1955) 1798.
 58) J.H. Wotiz, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 693.
 59) Y.R. Bhatia, P.D. Landor, S.R. Landor, J.Chem.Soc. 1959, 28.
 60) J.H. Ford, C.D. Thompson u. C.S. Marvel, J.Am.Chem.Soc. 53 (1931) 4057.

3. 1.4-Addition an Vinylacetylene⁶²⁾:



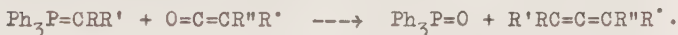
4. Reaktion von Olefinen mit Dihalogen-carbonen⁶³⁾:



5. Allensynthesen über Phosphinalkylene.

a) Wittig-Synthesen.

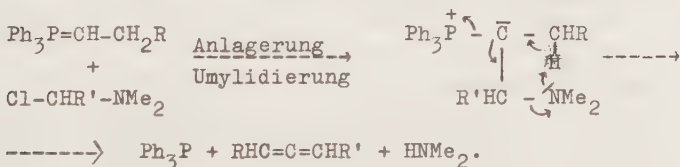
Aus Yliden und Ketenen⁶⁴⁾:



Aus Vinyl-yliden und Ketonen⁶⁵⁾:



b) Reaktion von Phosphinalkylenen mit 1-Dimethylamino-1-chlorverbindungen³⁾.



61) P. Kurtz, H. Gold u. H. Disselnkötter,
Liebigs Ann.Chem. 624 (1959) 1.

62) W.H. Carothers u. G.J. Berchet, Chem.Abstr. 31 (1937) 3503.

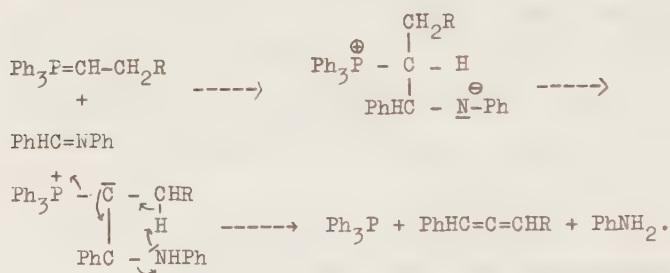
63) W.E. Doering u. P.M. La Flamme, Tetrahedron 2 (1958) 75.

64) G. Wittig u. A. Haag, Chem.Ber. 96 (1963) 1535.

65) H. Gilman u. R. Tomasi, J.Org.Chem. 27 (1962) 3647.

In dem durch Anlagerung und Umylidierung entstandenen neuen Ylid eliminiert der Stickstoff als Base ein β -H-Atom, worauf das Molekül in Triphenylphosphin, Dimethylamin und ein Allen zerfällt (intramolekularer Hofmann-Abbau)³⁾.

- c) Reaktion von Yliden mit einer β -ständigen CH_2 -Gruppe und Benzilidenanilin⁶⁶⁾:



Es bildet sich durch die Reaktion des Ylides mit der aufgerichteten Form der CN-Doppelbindung³⁾ ein Betain, das isoliert werden kann. In diesem Betain eliminiert der Stickstoff ein α -Proton. Dadurch entsteht ein neues Ylid, das wie oben - b) - in Triphenylphosphin, Anilin und ein Allen zerfällt.

- d) Aus stabilen Yliden ohne α -H-Atom und Säurechloriden. Diese Reaktion wurde bereits erwähnt (s.S. 38). Sie läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, auch auf die entsprechenden instabilen Ylide übertragen.

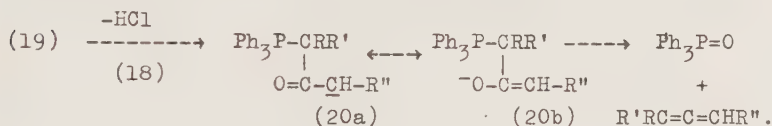
Das neue Verfahren.

Instabile Ylide (18) mit zwei Substituenten in 1-Stellung reagieren mit Säurechloriden, die mindestens ein α -H-Atom besitzen, zunächst zu acylierten Phosponiumsalsen (19).

66) H.J. Bestmann u. F. Seng, Angew.Chem. 75 (1963) 297.



Die Salze (19) reagieren sofort mit einem zweiten Molekül des Ylids (18) weiter. Das Ylid spaltet aus dem Salz in 3-Stellung ein Proton ab (β -Eliminierung), es entsteht ein Betain (20a). Diese Betaine sind zum Teil isolierbar, zum Teil zerfallen sie bereits bei Raumtemperatur aus der mesomeren Form (20b) heraus in Triphenylphosphinoxid und substituierte Allene.



Das gleichzeitig anfallende Salz (18) + HCl wird wieder zur Herstellung von (18) verwendet.

Zur Darstellung von Allenen setzt man 2 Mol Ylid pro Mol Säurechlorid ein; das zweite Mol Ylid ist zur β -Eliminierung der Salze (19) erforderlich. Die Acylsalze (19) lassen sich aus der Reaktion nicht isolieren. Die β -Eliminierung scheint mindestens ebenso rasch abzulaufen wie die Anlagerung des Acylchlorides an das Ylid. Wenn man Ylid und Säurechlorid bei tiefen Temperaturen im Molverhältnis 1:1 umsetzt, so isoliert man in den Fällen, in denen das Betain spontan zerfällt, neben dem Allen das überschüssige Säurechlorid. Wenn das Betain hingegen stabil ist, findet mit dem überschüssigen Säurechlorid eine O-Acylierung der mesomeren Betainform (20b) statt, s.u. Einige Acylsalze (19) lassen sich aber durch Umsetzung der stabilen Betaine (20a) mit HCl (s.u.) gewinnen.

Tab. 10 zeigt die durchgeführten Reaktionen der Ylide (18) mit Säurechloriden 2:1.

Tab. 10. Reaktionen von Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$

mit Säurechloriden $\text{R}''\text{-COCl}$, 2:1.

Vers. Nr.	R	R'	R''	Isoliertes Produkt, (Ausbeute % d.Th.)	Nr.d.Verbindung im Text	Lit.
1	Me	Ph	CH_3	$\text{Ph}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{CH}_2$ 66%	(21)	67)
2	Me	Ph	C_3H_7	$\text{Ph}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{C}-\text{Et}$ 63%	(22)	
3	Me	Ph	Cyclohexyl	$\text{Ph}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{C}$ (Cyclohexyl) 61%	(23)	
4 ^{a)}	Me	Ph	CHPh_2	$\text{Me}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})-\text{Ph}$ 40%	(24)	68)
5	Me	Me	CHPh_2	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_2$ 90% $\longrightarrow$		64)
			$\xrightarrow{-150^\circ}$	$\text{Me}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})-\text{Ph}$ (64%)	(25)	64)
6	$-(\text{CH}_2)_5-$		CHPh_2	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{Cyclohexyl})=\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_2$		
7 ^{b)}	Me	Me	CH_2Ph	$\text{Ph}_2\text{P}^+-\text{C}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_2$ 85%		
8 ^{b)}	Me	Me	CH_3	$\text{Ph}_2\text{P}^+-\text{C}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ 65%		
9	Me	Ph	$\text{CH}=\text{CHPh}$	-----		
10	Me	Ph	CH_2Ph	-----		

a) Ausbeute nach verlustreichem Umkristallisieren aus Athanol.

b) Ausbeute: Rohprodukt.

67) K. Alder, R. Braden u. F.H. Flick, Chem.Ber. 94 (1961)456.

68) K. Ziegler u. W. Sauermilch, Ber.dt.chem.Ges. 63 (1930)1851.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus Tab. 10 ergibt sich die Variationsbreite der neuen Allensynthese. Aus Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Aryl})\text{-Alkyl}$ entsteht mit sämtlichen Säurechloriden, die in α -Stellung ein Proton tragen, das nach der Reaktionsfolge zu erwartende Phosphoniumsalz (18) + HCl und Phosphinoxid. Ob sich das Allen isolieren läßt, hängt von dessen Polymerisationsneigung⁵⁵⁾ ab. In den Versuchen 1 - 5 entstehen die erwarteten Allene in guten Ausbeuten. Die Rohausbeuten dürften beinahe quantitativ sein, denn das Salz (18) + HCl fällt jeweils zu über 90 % an. Die Allene (21-23) polymerisierten teilweise beim Destillieren, die Ausbeuten beziehen sich auf das Destilat.

Es ist ein besonderer Vorteil der neuen Synthese, daß die erhaltenen Allene frei von den isomeren Acetylenen sind.

Aus Yliden (18) und Säurechloriden lassen sich aufgrund der Versuche der Tab. 10 Vertreter folgender Klassen von Allenen $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{CR}''\text{R}^*$ aufbauen:

R	R'	R''	R*
H	H	Alk	Ar
H	Alk	Alk	Ar
Alk	Alk	Alk	Ar
Ar	Ar	Alk	Ar
Ar	Ar	Alk	Alk.

An Stelle von $\text{R}^* = \text{Ar}$ kann auch COOMe bzw. COOH treten⁵⁴⁾. Das Allen (25) wurde bereits von Wittig und A. Haag⁶⁴⁾ in einer Wittig-Reaktion zwischen dem Isopropylid und Diphenylketen erhalten, ebenso das intermediäre Betain.

Für die neue Allensynthese scheinen in bezug auf die Ausgangsverbindungen folgende Einschränkungen zu bestehen. Das Ylid muß am C^1 zwei Substituenten tragen (sonst tritt Umylidierung ein, s.o.) von denen nicht beide elektronen-

anziehend sein dürfen. Aus Yliden (18) mit $R = \text{COOEt}$, $R' = \text{Ph}$ oder 1-Naphtyl lassen sich keine Allenester gewinnen^{a)}, überraschenderweise auch nicht aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe-CN}$ ⁶⁹⁾. Ylide mit 2 elektronenanziehenden α -Substituenten sind vermutlich deswegen für die Allensynthese ungeeignet, weil sie zu schwach basisch sein dürften, um das Acylchlorid anzugreifen.

Die Auswahl an verwendbaren Säurechloriden ist groß. Es scheinen lediglich solche Säurechloride ungeeignet, die am α -C-Atom einen einzelnen elektronenanziehenden Rest tragen, z.B. Phenyllessigsäurechlorid (Vers. 7 u. 10⁵³⁾, Zimtsäurechlorid (Vers. 9) und Bernsteinsäurehalbesterchlorid⁵³⁾. Es bildet sich hierbei zwar Phosphinoxid und das Salz des eingesetzten Ylides, die Allene dürften jedoch besonders leicht polymerisieren. Durch die elektronenanziehende Gruppe wird vermutlich eine Doppelbindung aktiviert, und das am selben Allenkohlenstoff sitzende Proton begünstigt die Polymerisation sterisch (vgl. ⁵⁵⁾).

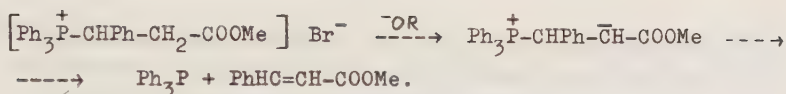
Das Allen (21) wurde als Vergleichssubstanz auch nach Wittig⁶⁴⁾ durch Einleiten von Keten in eine Lösung des 1-Phenyläthylids gewonnen. Siedepunkt und IR-Spektrum waren in beiden Fällen identisch. Dieses Allen gab unbefriedigende C,H-Analysenwerte, weil es sehr luftempfindlich ist, worauf auch Lit. 67) hinweist.

Stabile Wittig-Betaine.

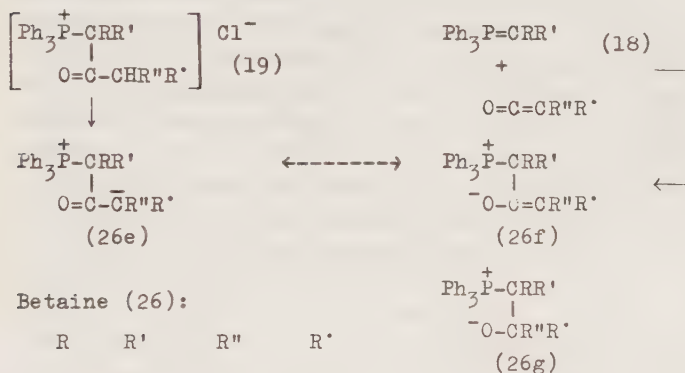
Bei der Reaktion von Phosphoniumsalzen mit Basen kann ein Proton aus der 1-, 2-, 3- oder 4-⁷⁰⁾ Stellung abgespalten werden, je nachdem, welche dieser Stellungen am stärksten aktiviert ist. Meist ist dies, durch den starken induktiven Effekt des positiven Phosphors bedingt, die 1-Stellung, in diesem Fall entstehen die Ylide. Bei einer β -Eliminierung bilden sich Betaine, die sofort in Triphenylphosphin und ein Olefin zerfallen⁷¹⁾:

a) H.J. Bestmann u. I. Tömösközi, unveröffentlicht.

69) Diplomarbeit S. Pfohl, Erlangen 1967.



Phosphoniumsalze, die weder in 1- noch in 2-Stellung H-Atome tragen, können mit Basen unter β -Eliminierung reagieren, wie z.B. die Phosphoniumsalze (19). Es entstehen Betaine (26) mit der negativen Ladung in 3-Stellung, die identisch mit denjenigen Betainen sind, die als Zwischenprodukte einer Wittig-Synthese mit Ketenen⁶⁴⁾ bisweilen isoliert werden können:



Betaine (26):

	R	R'	R''	R*
a)	Me	Me	Ph	Ph
b)	$-(\text{CH}_2)_5^-$		Ph	Ph
c)	Me	Me	H	Ph
d)	Me	Me	H	H

Die Betaine (26a-d) ließen sich aus der Reaktion der Ylide (19) mit Säurechloriden 2:1 isolieren. Ob die Betaine (26) - oder die einfacher gebauten Vertreter (26g) - bei Raumtemperatur stabil und damit isolierbar sind, oder ob sie spontan in Phosphinoxid und Allen (bzw. Olefin) zerfallen, hängt von den Resten R ab. Elektronenliefernde Reste am C¹ verringern die positive Ladung des Phosphors; elektronenanziehende Reste am C² verringern die negative Ladung

70) A.R. Hands u. A.J.H. Mercer, J.Chem.Soc.(C) 1967, 1099.

71) H.J. Bestmann, H. Häberlein u. I. Pils,

Tetrahedron 20 (1964) 2079.

der mesomeren Form (26f) am Sauerstoff. Im ersten Fall wird die Ausbildung einer P-O-Bindung und das Aufbrechen der P-C-Bindung erschwert, im zweiten Fall die Öffnung der C-O-Bindung, vgl. ⁷²⁾. Diese Voraussetzungen sind bei den isolierbaren Betainen gegeben. Dagegen konnte mit $R = COOMe$ oder Ph in keinem Fall das entsprechende Betain gefaßt werden, es entstehen daraus sofort Allencarbonsäureester⁵⁴⁾ bzw. Allene (Vers. 1-4). Ersetzt man dagegen R durch Alkylgruppen, so sind die Betaine (26a-d) isolierbar (Vers. 5-8). Das Betain (26a) liefert bei etwa 150° noch das Allen, weil dieses thermisch sehr stabil ist und auch bei dieser hohen Temperatur nicht polymerisiert. Das gelbe Betain (26b) schmilzt erst bei 169° unter Rotfärbung, das entsprechende Allen konnte nicht nachgewiesen werden. Betain (26c) zerfällt zwar schon bei etwa 90° , das entstandene Allen polymerisiert jedoch spontan, ebenso wie das Allen aus Versuch 10 (s.o.). Das Phosphinoxid fällt in guter Ausbeute an. Das Betain (26d) schließlich erleidet beim Erwärmen eine interessante Umlagerung, die weiter unter besprochen wird.

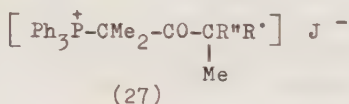
Die Reaktionen der Betaine (26).

C-Protonierung.

Die Betaine (26) lassen sich durch die beiden mesomeren Formen (26e) und (26f) beschreiben. Die Form (26f) wird wegen des Zerfalles zu Phosphinoxid und Allen angenommen, (26e) aufgrund der Darstellung aus den Salzen (19) durch β -Eliminierung und wegen der C-Methylierung von (26a)⁶⁴⁾. Wittig⁶⁴⁾ beschrieb bereits die Reaktion von (26a) mit HBr und Methyljodid und stellte in beiden Fällen fest, daß die Form (26e) reagiert hatte, weil die Reaktionsprodukte im IR-Spektrum eine C=O-Bande bei $1700/cm$ aufweisen. Die Betaine (26b-d) reagieren ebenso wie (26a) mit Salzsäure zu den Acylsalzen (19).

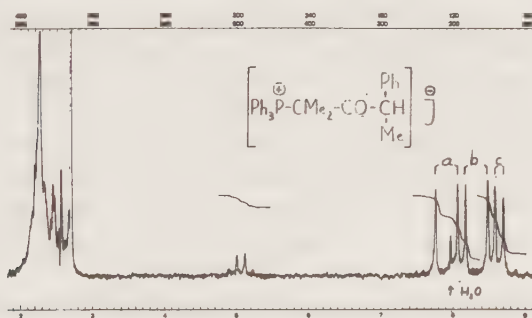
⁷²⁾ Chemical and Engineering News 45 (1967) Nr. 17, S.48.

Die Reaktionsprodukte (27) mit Methyljodid ließen sich nicht zum Kristallisieren bringen, doch zeigten sie in den Fällen b) und c) C=O-Absorptionen bei 1700/cm.



Für das Betain (26c) ist die C-Methylierung außerdem durch das NMR-Spektrum des Salzes (27c) gesichert, indem die neu eintretende Methylgruppe (8,6 ppm/6 Hz) das C³-Proton zum Quartett (5,0 ppm/6 Hz) aufspaltet. Für die C¹-Methylgruppen findet man zwei getrennte, jeweils durch den Phosphor mit 18 Hz aufgespaltene Signale (7,9 u. 8,3 ppm). Vermutlich ist die freie Drehbarkeit der Seitenkette um eine der beiden Bindungen C¹-C² oder C²-C³ sterisch gehindert, und die Abschirmung der C³-Phenylgruppe wirkt sich infolgedessen auf die beiden C¹-Methylgruppen verschieden stark aus.

Durch Methylierung oder z.B. auch durch Bromierung wird das C³-Atom des Betains (26c) asymmetrisch.



NMR-Spektrum (CDCl₃) von $\left[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{Me} \right] \text{J}^-$ (27c).

a, b: P-CMe; c: CO-CMe.

Wittigs Betain (26a) reagiert auch nach zweitägigem Rückfließen in THF nicht mit Äthyljodid.

Am Beispiel von (26b) wurde die Reaktion der Betaine mit Brom an einer kleinen Probe qualitativ untersucht. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende harzige Rückstand zeigte ebenfalls die IR-Bande bei 1700/cm, die auf C-Bromierung zum Salz (29b) hinweist.

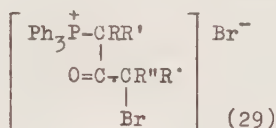
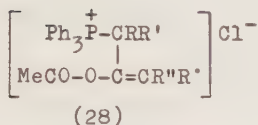
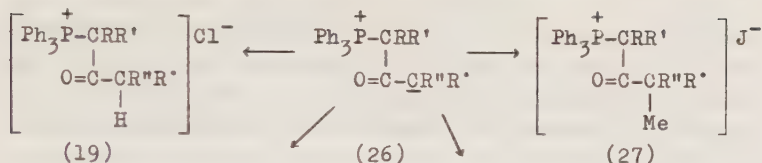
Die Betaine (26) erinnern mit ihren beiden mesomeren Formen stark an die stabilen Acyl-ylide (8). Da einige Acyl-ylide mit Acetylchlorid aus der 1.4-dipolaren Form heraus unter O-Acetylierung reagieren⁵²⁾ (s.S.37), wurde das reaktionsfähigste Betain, (26d), in Benzol bei Raumtemperatur mit Acetylchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weißlicher, schmieriger Niederschlag aus, der nach Umfällen aus Methylchlorid mit Essigester farblose Kristalle ergab. Deren IR-Spektrum in KBr zeigte scharfe Banden bei 1755/cm und 1640/cm. Demnach war O-Acetylierung zum Salz (28d) eingetreten.

Das NMR-Spektrum der bei 80°/12 mm getrockneten Probe zeigte neben den erwarteten Signalen (siehe exp. Teil) ein weiteres Singulett bei 6,6 ppm in einer genau zwei Protonen entsprechenden Intensität. Bei nochmaliger Aufnahme des Spektrums in Methanol-d₄ erschien dieses Signal bei 5,2 ppm, d.h. die chemische Verschiebung der α H-Protonen von Methanol, in der gleichen Intensität. Das Acetylsalz hatte also ein Molekel Kristallwasser hartnäckig festgehalten, das in D₃COD deuteriert wird.

Auch die Betaine (26a, c) reagierten sehr schnell mit Acetylchlorid zu den Enolacetaten (28a, c).

Diese Phosphoniumchloride wurden jeweils in die nicht hygroskopischen Jodide übergeführt, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen.

Phosphoniumsalze aus Betainen (26).



	R	R'	R''	R*
a	Me	Me	Ph	Ph
b	-(CH ₂) ₅ -		Ph	Ph
c	Me	Me	Ph	H
d	Me	Me	H	H

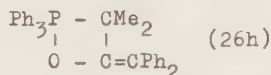
Präparative Aspekte.

Die Darstellung der Salze (19), (27), (28) und (29) besitzt möglicherweise präparatives Interesse. Diese Salze sollten durch Elektrolyse⁷³⁾³⁾ und/oder durch Hydrolyse³⁾ verzweigte Ketone, verzweigte α-bromketone und Enolacetate liefern. Eine ähnliche Darstellung von Enoläthern durch O-Äthylierung von Acyl-yliden (8) und anschließende Verseifung wurde bereits durchgeführt²⁶⁾. Durch Hydrolyse oder Elektrolyse wird die C-P-Bindung durch eine C-H-Bindung ersetzt.

Die Gruppe der isolierbaren Betaine (26) läßt sich voraussichtlich erweitern. Betaine mit R = H lassen sich aus den Yliden und Ketenen (bzw. Säurechlorid/Triäthylamin) gewinnen⁶⁴⁾. Ferner sollte sich die den Betainzerfall begünstigende Wirkung elektronenanziehender Reste R durch elektronenliefernde stationäre Liganden am Phosphor weitgehend kompensieren lassen, vgl. ¹⁵⁾.

Die Struktur der Betaine (26).

Wittig⁶⁴⁾ stellte für das Betain (26a) ein unerwartet niedriges Dipolmoment von 4,3 D fest, erwartet wurden etwa 7 D. Ferner gab Wittig die chemische Verschiebung des Phosphoratoms mit +36 ppm an. Auf Grund dieser beiden Daten diskutierte er bereits die Vierringformel (26h) mit fünfbändigem Phosphor.



Gegen ein Vorliegen des Betaines (26a) in einer der mesomeren dipolaren Formen (26e) oder (26f) mit Phosphoniumstruktur spricht die Löslichkeit in Benzol und Äthern und vor allem die Unlöslichkeit in Äthanol. (26a) läßt sich aus konzentrierter THF-Lösung mit Äthanol ausfällen. Die Betaine (26c) und (26d) sind in Benzol und Äthern noch besser löslich als (26a).

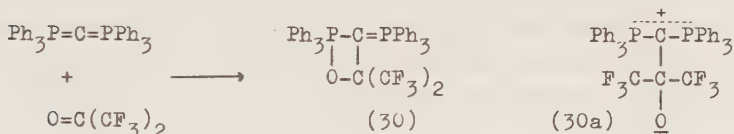
Aus den IR-Spektren läßt sich keine Strukturaussage machen. Die Betaine (26) zeigen intensive Banden zwischen etwa 1500 und 1630/cm (s. exp. Teil), die sowohl einer C=O-Schwingung einer dipolaren Form als auch einer C=C-Bande der Vierringform zugeordnet werden könnten.

Die ¹H-NMR-Spektren unterscheiden sich durch eine sehr große Aufspaltung der Methylsignale durch den Phosphor von Spektren von Phosphoniumverbindungen. In Phosphoniumsalzen, auch in den Salzen (19), (27) und (28) sowie in instabilen und stabilen Yliden beträgt die Kopplung ³J_{P-H} jeweils 14 bis 20 Hz, in den Betainen (26) dagegen 24 - 26 Hz. Daraus kann geschlossen werden³⁹⁾, daß die Bindungswinkel (hier die Winkel zwischen den Ebenen P-C¹-C² und C¹-C²-H) und/oder

73) L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646 (1961) 65.

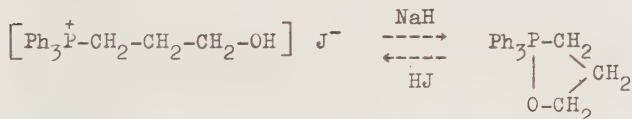
die Hybridisierung der $P-C^1$ -Bindung in Betainen und Salzen verschieden sind (vgl. S. 19). Mavel (l.c.32), S. 268) berichtet eine $P-C-C-H$ -Kopplung von 24,8 Hz für die Verbindung Et_3PCl_2 mit fünfbändigem Phosphor.

Inzwischen beschrieben auch amerikanische Autoren⁷⁴⁾ die Isolierung eines Betains (30) aus einer Wittig-Reaktion.



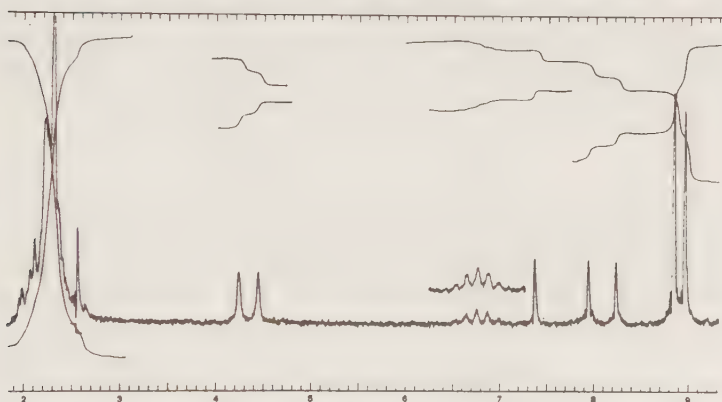
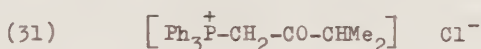
Die beiden P-Atome in (30) haben verschiedene chemische Verschiebungen, -7 und +54 ppm. Diese Werte entsprechen einem Phosphonium- und einem fünfbändigem Phosphoratom, vgl.²⁰⁾. Die Verschiedenheit der P-Atome erklärt sich zwanglos durch Ringschluß; in der offenen dipolaren Form (30a) sollten beide P-Atome magnetisch gleichwertig sein⁷⁴⁾. Diese Ergebnisse beweisen analog auch für Wittigs Betain (26a) die Vierringstruktur, und so dürften auch die sehr ähnlichen Betaine (26b-d) gebaut sein. Die mesomeren dipolaren Formen sind also nur als *angeregte* Reaktionsformen anzusehen, ähnlich wie die "aufgerichtete" Form der CO-Bindung.

Der Ringschluß zwischen vierbindigem Phosphor und negativem Sauerstoff ist in einem weiteren Fall durch H-NMR-Messungen gesichert,



denn in diesem "Betain" spaltet der Phosphor die C^3 -Protonen mit 10,5 Hz auf. Die thermische Umlagerung erfolgt allerdings auch hier aus einer (1.5-) dipolaren Form⁷⁰⁾.

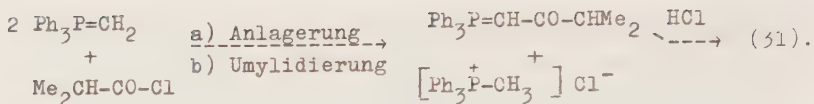
Verhältnis 2:1:6. Diese Signale sind charakteristisch für zwei identische, zum Phosphor α -ständige Protonen und eine isolierte Isopropylgruppe. Das IR-Spektrum wies eine scharfe Bande bei 1700/cm auf: C=O. Daraus folgte die Struktur des Hauptproduktes, das zu etwa 80 % entstanden war, als (31).



NMR-Spektrum (CDCl_3) des Reaktionsproduktes aus (26d) + HCl: $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CMe}_2\text{-CO-Me}] \text{Cl}^-$ (19d) und $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{-CO-CHMe}_2] \text{Cl}^-$ (31).

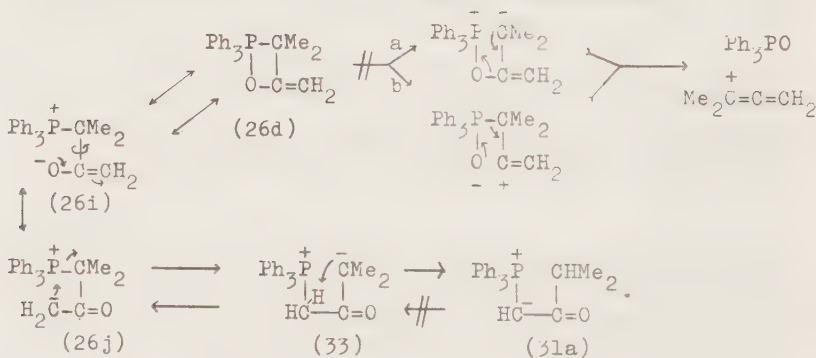
Das Salz (31) wurde auf einem unabhängigen Weg⁷⁵⁾ als Vergleichssubstanz synthetisiert, durch Umsetzung des Methylids mit Isobuttersäurechlorid 2:1 und Auflösen des nach der Umylidierung erhaltenen Ylides (31a) in Salzsäure. Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkt, NMR- und IR-Spektren waren identisch.

75) H.J. Bestmann u. A. Arnason, Chem.Ber. 95 (1962) 1513.



Das Salz (31) hat sich durch die Behandlung mit Säure aus dem durch die Erwärmung des Betains entstandenen Ylid (31a) gebildet. Es ließ sich zeigen, daß die Umlagerung des Betains (26d) zum Ylid (31a) durch die Temperaturerhöhung ausgelöst wird und nicht etwa durch Protonenkatalyse. Erwärmt man eine Probe von (26d) in Chlorbenzol im NMR-Röhrchen, so tritt das Spektrum des Ylids (31a) auf, das auch bei der Umsetzung von Methylid mit Isobuttersäurechlorid beobachtet wurde. Umgekehrt bildet sich beim Versetzen von (26d) mit kalter wässriger Salzsäure nur (19d).

In Anschluß an die früheren Ausführungen über die Stabilität der Betaine und an einige Literaturbeispiele A - C (s.u.) über ähnlich verlaufende Umlagerungen von Betainen läßt sich ein Mechanismus der Umlagerung von (26d) vorschlagen.



Der Zerfall des Betains (26d) nach Weg a ist erschwert, weil durch den Elektronendruck der Methylgruppen die Positivierung des Phosphors verringert und die P-C-Bindung gefestigt wird. (Ein Zerfall nach Weg b ist deshalb unwahrscheinlich, weil sich dabei intermediär eine positive Ladung an einem trigonal hybridisierten C-Atom ausbilden müßte.)

Bei thermischer Beanspruchung des Vierrings öffnet sich daher am leichtesten die P-O-Bindung, weil sie durch die verringerte Positivierung des Phosphors nur schwach ausgebildet ist und weil überdies nach dem Aufbrechen die negative Ladung am Sauerstoff durch Mesomerie ($26i \leftrightarrow 26j$) stabilisiert wird. Aus der Form (26j) heraus kann nun nucleophiler Angriff des C^3 auf den Phosphor erfolgen, der unter Verdrängung des C^1 zum Betain (33) führt. Das neue Betain (33) stabilisiert sich durch Protonenwanderung zum Ylid (3la), denn in (3la) ist die negative Ladung durch den benachbarten positiven Phosphor und durch Mesomerie mit einer 1.4-dipolaren Form analog (8) delokalisiert, in (33) hingegen nur durch eine mesomere Enolatform. Ähnliche Stabilisierungsreaktionen von Betainen zu Yliden sind bekannt, vgl. Lit. 3) und die weiter unten angeführten Beispiele A und C.

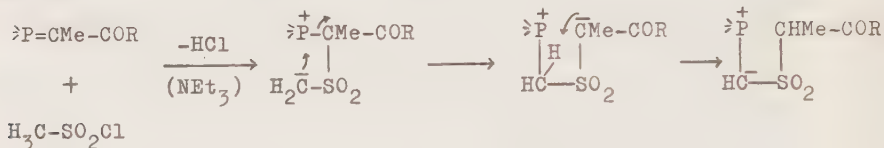
Man kann annehmen, daß die Umlagerung von (26d) erst durch den letzten Schritt ($33 \longrightarrow 3la$) irreversibel wird. Im Literaturbeispiel A hingegen dürfte bereits die nucleophile Verdrängung des C^1 durch das C^3 irreversibel sein, weil in dem so entstehenden neuen Betain die negative Ladung durch eine COR-Gruppe zusätzlich delokalisiert wird.

Erwähnenswert ist auch der Einfluß der Liganden am C^3 von Betainen (26) auf ihr thermisches Verhalten. In Wittigs Betain (26a) sollte die mesomere Form analog (26j) stark begünstigt sein, weil hier die Carbanionenladung am C^3 durch zwei Phenylgruppen besonders stark delokalisiert wird. Infolge dieser starken Delokalisierung ist aber wiederum ein nucleophiler Angriff auf den Phosphor unwahrscheinlich; außerdem ist ein derartiger Angriff sterisch stark gehindert. Das Betain (26a) ist daher sehr stabil, und erst bei 140° zerfällt es in das Allen und Phosphinoxid⁶⁴), weil dies die einzig mögliche irreversible Reaktion zu sein scheint. Auch im Betain (26c) mit nur einer Phenylgruppe in 3-Stellung ist aus denselben Gründen der Wittig-Zerfall bevorzugt. Das entstehende Allen polymerisiert allerdings spontan (s.o.). Für

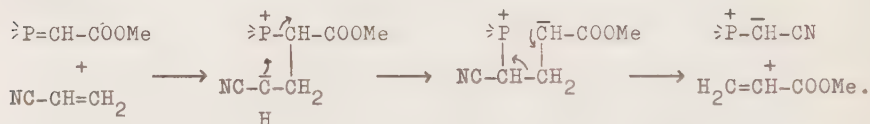
Betaine (26c') hingegen, die an Stelle der Phenylgruppe eine Methyl- oder eine kurze Alkylgruppe tragen, scheint ebenfalls ein Zerfall wie der obenerwähnte möglich.

Ähnliche Umlagerungen von Betainen ($\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}$).

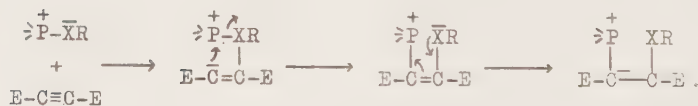
A⁷⁵⁾



B⁷⁶⁾



C. X = CH, R = Alk : 77)
 R = COPh : 78) E (Estergruppe) = COOMe.
 X = N, R = Ph : 79)



75) Y. Ito, M. Okano u. R. Oda, Tetrahedron 23 (1967) 2137.

76) J.D. McClure, Tetrahedron Letters 1967, 2407.

77) H.J. Bestmann u. O. Rothe, Angew.Chem. 76 (1964) 569.

78) J.B. Hendrickson, R. Rees u. J.F. Templeton, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 107.

79) G.W. Brown, R.C. Cookson u. I.D.R. Stevens, Tetrahedron Letters 1964, 1263.

In den Literaturbeispielen A - C wird analog der Umlagerung von (26d) das C^1 -Atom der Betaine durch das C^3 -Atom nucleophil verdrängt. Die so entstehenden neuen Betaine stabilisieren sich durch Folgereaktionen wie Proxtonenwanderung, (33, A), Elektronenwanderung (C) oder Zerfall (Wittig-Reaktion, B). Die Umlagerung von (26d) unterscheidet sich von den zitierten Reaktionen dadurch, daß sie in Konkurrenz zu einer Wittig-Reaktion abläuft.

An allen Beispielen wird das Bestreben der beteiligten Moleküle deutlich, die durch die negative Ladung bedingte hohe Energie des Ylides durch Anlagerung, Umlagerung oder Ausbildung von Doppelbindungen schrittweise zu verringern.

Zum Zustandekommen dieser Arbeit haben durch ihre Hilfe beigetragen:

Herr Dr. K. Geibel durch Messen vieler NMR-Spektren, durch wertvolle Diskussionen und dadurch, daß er mich mit viel Geduld am 60 MHz-NMR-Gerät von JEOL angelernt hat,

Frau cand.phil. E. Nuding, ebenfalls durch sorgfältige Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und praktische Ratschläge,

Fräulein R. Schmidt mit vielen IR-Spektren und

Frau A. Brotanek und Herr H. Zankel mit der Durchführung von Elementaranalysen.

Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

EXPERIMENTELLER TEIL.

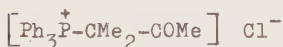
Allgemeines.

Alle Arbeiten werden unter nachgereinigtem Stickstoff mit weniger als 2 ppm Sauerstoff (Linde) durchgeführt, wenn nicht andern angegeben. Beschreibung der Geräte und Arbeitstechnik:⁸⁰⁾
Alle Lösungsmittel sind absolut wasserfrei, außer den zum Umfällen von Salzen verwendeten.

Die NMR-Signale von Protonen werden in folgender Weise wiedergegeben:

Art des Protons, z.B. P-C-H, O-Me, =CH₂,
chemische Verschiebung in ppm (τ -Skala, TMS=10 ppm),
Aufspaltung des Signales in Hz und koppelnder Kern.

Beispiel:



NMR (ppm/Hz): C-Me 8,1/18-P; COMe 7,5/0.

Die Arylprotonensignale sind wenig charakteristisch und werden nicht erwähnt, auch auf die Angabe der Integration wird verzichtet.

- 1) Kristalline instabile Triphenylphosphinalkylene nach der Natriumamidmethode.

In einen gut evakuierten 1-l-Kolben mit seitlichem Hahn (s. Abb. 3), der bis zum Hals in flüssigen Stickstoff eintaucht, leitet man anfangs langsam, später rascher aus einer Bombe Ammoniak ein, bis der Kolben halbvoll ist.

(Prüfung des Ammoniaks auf Wasserfreiheit. Man erwärmt bis zum Sieden und wirft ein Splitterchen Natrium ein. Die dunkelblaue Farbe der Lösung muß bestehen bleiben. Andernfalls muß das Ammoniak nach Zugabe von etwa 0,5 g Natrium destilliert werden. Siedesteinchen, Kolben nicht mehr als halb gefüllt, Methanolbad. Nicht aus Schlenkrohren mit Methanolbad destillieren!)

Zum siedenden Ammoniak gibt man etwa 220mMol krustenfreies Natrium und nach einer Minute eine kleine Spatelspitze $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (vorteilhafter dürfte Platinasbest sein) und wartet die Entfärbung der Natriumlösung ab. In die graue Suspension trägt man unter Rühren (Magnetrührer) 200mMol staubfeines, i.V. auf Gewichtskonstanz getrocknetes Phosphoniumsalz ein und läßt anschließend das Ammoniak absieden (Quecksilberüberdruckventil, Magnetrührer). Der Rückstand wird in warmem Benzol oder THF (für die schwerer löslichen Ylide) aufgenommen. nun wird der Kolben mit der Apparatur der Abb.7 verbunden und die Lösung langsam in das Faltenfilter abdekantiert.

Der nach dem Abdekantieren verbleibende Rückstand wird mit kleinen Portionen des Lösungsmittels so oft gewaschen, bis sich dieses nur mehr schwach färbt. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel bei Raum- oder nur wenig erhöhter Temperatur abdestilliert. Dies geht am raschesten in einer Apparatur nach Abb.3. Die gesamte Apparatur wird bei zunächst geöffnetem, dann geschlossenem Verbindungshahn an der Ölpumpe evakuiert, bis das Endvakuum erreicht ist. Dann wird der Hahn zur Pumpe geschlossen und die Vorlage mit flüssiger Luft gekühlt. Hierauf öffnet man unter kräftigem Rühren den Verbindungshahn langsam halb. Mit dem Wasserbad wird die Temperatur im Destillationskolben auf etwa 30 ° gehalten. Bei dieser Arbeitsweise kristallisieren die Ylide beim fortschreitenden Eindampfen langsam aus. Der kristalline Rückstand kann anschließend an der Ölpumpe bei etwa 80 ° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Keines der beschriebenen Ylide hält unter diesen Bedingungen Lösungsmittel fest. (Wenn die Ylidlösungen bei höheren Temperaturen eingedampft werden, erhält man Schmierer, die zu kompakten Krusten erstarren, die sich schwer zerkleinern und trocknen lassen.)

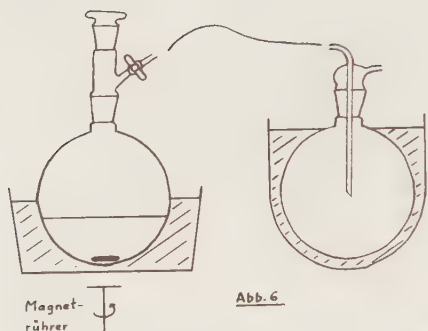


Abb. 6

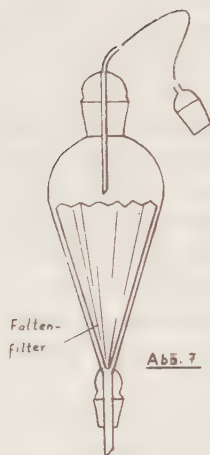


Abb. 7

Die kristallinen Ylide werden in kleinen Schlenkrohren unter Stickstoff aufbewahrt, sie bleiben über Monate hinweg unverändert. Eine mehrere Monate lang am Licht stehende Probe des Methylids zeigte danach an der dem Licht zugewandten Seite eine oberflächliche Braunfärbung.

Die Ausbeuten betragen 75-94 % und sind vermutlich in erster Linie vom Verteilungsgrad des eingesetzten Salzes abhängig. Die Schmelzpunkte sind in Tab.1 angegeben, die Darstellung der Salze findet sich in der Übersicht von Maercker²⁾ zitiert. Die Schmelzpunkte der meisten Phosphoniumsalze lassen sich noch beträchtlich erhöhen, die Literaturangaben schwanken bis zu $\pm 20^\circ$.

Benzylid, 1-Styrylmethylid und Diphenylmethylid lassen sich aus Benzol umkristallisieren. Die Kristalle werden an einer G-3-Sinterglasfritte von der Mutterlauge getrennt und mit abs. Cyclohexan gewaschen. Heiße Ylidlösungen neigen beim Abkühlen zu Übersättigung.

Löslichkeiten (ungefähr, g/100ml, 25°):

Methylid (ähnlich Äthylid, Isopropylid und 1-Phenyläthylid): Benzol 30, Chlorbenzol, Dioxan über 50, Äther 7, etwas auch in Cyclohexan löslich.

Benzylid (1-Styrylmethylid): Benzol 7, Dioxan 10, THF, reagiert nur langsam mit Methylenchlorid.

Diphenylmethylid: Benzol 1-2, THF 5, fast unlöslich in abs. Aceton und Essigester. Überstehendes Acetonitril und Nitromethan werden nicht gefärbt: Unlöslichkeit oder Reaktion?

Die Löslichkeiten in THF liegen zwischen den für Benzol und Dioxan angegebenen.

2) Für Kernresonanzmessungen wird das Ylid im geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und mittels einer Injektionspritze mit langer Kanüle in das Meßröhrchen gebracht, das in einem Schlenkrohr passender Länge unter Stickstoff steht und dort mit einem Gummi- oder Plastikstopfen verschlossen wird.

NMR-Lösungsmittel: Deuterobenzol, Benzol (verdeckt den Bereich von 2-3,5 ppm), Chlorbenzol (2-3,5 ppm), Dioxan (4,8-7,5 ppm) und abs. Hexadeuterodimethylsulf-oxid. Tetrachloräthylen und Hexachlorbutadien gaben mit dem sonst leichtlöslichen Isopropylid keine gefärbten Lösungen (Unlöslichkeit oder Reaktion).

3) Methylid-d₂ wurde aus einem in der Methylgruppe volldeutierten Salz (aus Triphenylphosphin und D₃CJ) mit Lithiumphenyl¹⁷⁾ hergestellt. Die Natriumamidmethode ist hier nicht anwendbar, weil das Phosphoniumsalz mit flüsigem Ammoniak sehr rasch Deuterium austauscht, wobei Amidionen noch katalytisch wirken⁸¹⁾.

81) J. Jander, Anorganische und allgemeine Chemie in flüsigem Ammoniak, Teilband I, S. 237. Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1966.

4) Tributylphosphin-methoxycarbonyl-methylid $\text{Bu}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOMe}$.

Das Phosphoniumsalz (s.u.) wird mit 110 % der molaren Menge an Natriummethylat zwei Stunden lang in THF gerückflußt. Die Lösung wird durch eine G-3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl (Rohausbeute 93 %) läßt sich aus dem rotierenden Kugelrohr destillieren, es geht bei 110 ° (Luftbadtemperatur) / 0,2 mm fast farblos über.

Das Ylid ist nicht autoxydabel, reagiert aber rasch mit der Luftfeuchtigkeit. Im IR-Spektrum treten dabei Banden bei 1735/cm und 1230/cm auf. Aus Tributylphosphin durch Kochen mit wässrigem H_2O_2 hergestelltes Tributylphosphinoxid zeigte ebenfalls die IR-Bande bei 1230/cm.

Ylid: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1610/cm, λ_{max} 240 m μ (n-Heptan). NMR: s.

Tab. 8, Nr.3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ (274,4)	ber.	C 66,45	H 11,41
	gef.	66,42	11,70.

5) Tributyl-methoxycarbonylmethyl-phosphoniumbromid



Tributylphosphin wird mit wenig abs. Essigester verdünnt und eine Stunde lang mit der molaren Menge an Bromessigester gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, es kann aus reinem Essigester umkristallisiert werden (gut kühlen!). Ausbeute 75 %, Fp. 98-102 ° unter Gasentwicklung.

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1725/cm. NMR^{a)} (ppm/Hz): $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CO}$ 5,65/13-P;

O-Me 6,15/0; Bu: 7,5-9,5.

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{BrO}_2\text{P}$ (355,4)	ber.	C 50,69	H 9,09
	gef.	50,70	9,14.

6) Tributylphosphin-benzoylmethylid $\text{Bu}_3\text{P}-\text{CH}-\text{COPh}$.

Das Phosphoniumbromid²¹⁾, Fp. 125-27 °, wird in THF mit 110 % der molaren Menge an Natriummethylat eine Stunde lang bei 50 ° gerührt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen wird das zurückbleibende Öl im Kugelrohr destilliert, Kp. (Luftbad-

a) s. Allgemeines, S.60.

temp.) 130-140 °/0,2 mm, Sp. 25-28 °, $\nu_{\text{C=O}}$: 1520/cm.^{NMR:} Tab.8.
Das Ylid ist luft- und feuchtigkeitsunempfindlich.

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{OP}$ (320,5)	ber.	C 74,95	H 10,39
	gef.	75,22	10,6

7) Allgemeine Darstellung von Allenen aus Yliden und Säurechloriden.

Zu einer 1/2 bis 1-molaren Lösung des Ylids in Benzol läßt man langsam eine verdünnte benzolische Lösung der halben molaren Menge des Säurechlorides zutropfen, worauf sich Kristalle des Salzes Ylid + HCl abscheiden. Die Entfärbung des Ylids geht meist schon in der Kälte rasch vor sich, nötigenfalls kann nach vollständiger Zugabe des Säurechlorides bis zum Rückfließen erwärmt werden. Ein Überschuß an Säurechlorid ist zu vermeiden, eher nimmt man eine nicht ganz vollständige Entfärbung der Lösung in Kauf. Die Lösung wird vom Salz durch eine G-3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i.V. bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert. Das Salz Ylid + HCl fällt beinahe quantitativ an. Nach Umfällen mit Essigester aus Methylenchlorid und scharfem Trocknen wird es wieder zur Yliddarstellung verwendet. Die Aufarbeitung des eingedampften Filtrates, das das Allen und Phosphinoxid enthält, erfolgt je nach der Empfindlichkeit des Allens verschieden.

8) Reinigung der Allene (21-24) durch Säulenchromatographie.

Die Allene (21-23) ließen sich durch Destillation nicht so rein erhalten, daß ihre IR-Spektren keine CO-Absorption mehr aufwies^{en}. Sie wurden daher in benzolischer Lösung an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Eschwege) der Aktivität III (= käufliches Präparat + 6Gew.% Wasser) chromatographiert. Die wenig polaren Allen laufen in Benzol fast unverzögert durch die Säule, während die stärker polaren Verunreinigungen, z.B. Acetophenon aus der Autoxidation des Phenyläthylids, im Eluat viel später auftreten. Kleinere Mengen an Phosphinoxid lassen sich mit Benzol überhaupt nicht eluieren.

Pro Gramm zu reinigendes Allen benötigt man 50-100 g Al_2O_3 . Das Auftreten und Verschwinden der Allene (21-23) im Eluat läßt sich an deren intensivem Geruch erkennen. Dazu trocknet man einen Tropfen des Eluats auf einem Stückchen Filterpapier über einer elektrischen Heizplatte und riecht daran. Die autoxidablen Allene wurden im Stickstoffgegenstrom aufgefangen. Das Allen (24) ist geruchlos; man sammelt das Eluat in kleinen Portionen, bis sich Acetophenon durch seinen Geruch nachweisen läßt.

9) 1-Phenyl-1-methylallen (21), 3-Phenylbutadien-1.2.

Dieses Allen muß immer unter Stickstoff gehalten werden. Darstellung aus dem 1-Phenyläthylid und Acetylchlorid nach 7). Der Rückstand wird bei Raumtemperatur dreimal mit wenig Petroläther digeriert, wobei das meiste Phosphinoxid kristallin zurückbleibt. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden etwa eine Stunde lang auf -20° gekühlt, dabei scheidet sich an den Gefäßwänden meist noch etwas Phosphinoxid ab. Die abdekantierte Lösung wird eingeeengt und aus dem rotierenden Kugelrohr i.V. destilliert, zunächst, bis das Lösungsmittel entfernt ist, bei etwa 30° . Der Siedepunkt des Allens beträgt, in einer normalen Destillationsapparatur, $72-74^\circ/12\text{ mm}$ (Lit. ⁶¹): $82^\circ/13\text{ mm}$). Ausbeute 66 %, bei jeder Destillation ca. 20 % Verlust durch Polymerisation. Das Allen (21) ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, unangenehmem Geruch, sehr sauerstoffempfindlich und gibt bei Raumtemperatur infolge Polymerisation langsam gelbliche Öle. $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1940/\text{cm}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (130,2)	ber. C 92,31	H 7,69
	gef. 89,95	7,42.

"Die Analyse liefert zu geringe C-Werte, weil die Substanz äußerst empfindlich gegenüber Luftsauerstoff ist"⁶⁷). Die Struktur ist jedoch durch das IR-Spektrum, das bei einer unabhängigen hergestellten Substanz identisch ist, gesichert.

10) 1-Phenyl-1-methyl-äthylallen (22), 2-Phenylhexadien-2.3.

Darstellung aus 1-Phenyläthylid und Buttersäurechlorid nach 7), Aufarbeitung analog 9), Ausbeute 63 %.

Auch dieses Allen ist sauerstoffempfindlich und neigt zur Polymerisation, allerdings etwas weniger als (21).

Farbloses Öl, Kp. 94-96 °/12 mm bzw. 60 °/0,05 mm,

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1940/cm. Süßlich-ranziger Geruch.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	(158,3)	ber. C	91,07	H	8,93
		gef.	91,67		8,48.

11) 1-Phenyl-1-methyl-3.3-pentamethylenallen (23),

2-Phenyl-4.4-pentamethylenbutadien-2.3.

Darstellung aus 1-Phenyläthylid und Cyclohexylcarbonsäurechlorid nach 7). Die Entfärbung war nach 3h bei 60 ° vollständig. Aufarbeitung wie bei 9), Stickstoffschutz ist nicht nötig. Farbloses Öl von angenehm süßlichem Geruch, Kp. 105 °/0,05 mm. $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1940/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$	(198,3)	ber. C	90,83	H	9,17
		gef.	90,01		9,88.

12) Triphenyl-methylallen (24), 1.1.3-Triphenylbutadien-1.2.

Darstellung nach 7) aus 1-Phenyläthylid und Diphenylelessigsäurechlorid, Entfärbung bei 70 ° in 3h. Der Rückstand wurde ohne Stickstoffschutz aus Methanol umkristallisiert, das Allen (24) kristallisiert aus, Phosphinoxid bleibt in Lösung. Ausbeute nach Chromatographieren an Al_2O_3 und Umkristallisieren des eingedampften Eluates 45 %, Fp. 99-100 ° (Lit.⁶⁸): 102 °), große, rhomboedrische Kristalle.

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1920/cm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$	(282,4)	ber. C	93,56	H	6,44
		gef.	92,84		6,33.

Molekulargewichtsbestimmung (in Chloroform): 310,2.

13) 1.1-Dimethyl-3.3-diphenylallen (25), 1.1-Diphenyl-3-methylbutadien-1.2.

Darstellung aus dem Isopropylid und Diphenylelessigsäurechlorid nach 7) in THF. Entfärbung sofort, exotherm. Der nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels übrigbleibende Rückstand ist das rohe Betain (26a). Es wird mit wenig absolutem THF

aufgenommen und in der Kälte mit Äthanol langsam gefällt. Farblose Flocken, die kristallin werden und sich am Licht gelb färben. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Äthanol und Trocknen betrug die Ausbeute, bezogen auf ausgefallenes Isopropylsalz, 95 %. Fp. 141-42 ° (139-40 °), ⁶⁴⁾. Thermische Zersetzung zum Allen siehe ⁶⁴⁾.

14) 1-Phenyl-1-methylallen (21) als Vergleichssubstanz aus einer Wittig-Reaktion.

In eine Lösung von 100mMol 1-Phenyläthylid in 300ml Benzol wurde 3h lang bei 60-70 ° Keten eingeleitet, das durch Pyrolyse von Acetondampf an einem Cr-Ni-Heizleiterdraht (Ø 0,5 mm, Hersteller Vacuumschmelze Hanau) gewonnen wurde, vgl. ⁸²⁾. Danach war die Lösung immer noch nicht entfärbt, obwohl die Ketendmenge etwa der doppelten molaren Menge entsprochen hatte. Eine Probe der Lösung entfärbte sich aber auch nicht auf Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid, mit dem das Isopropylid augenblicklich reagiert, s.u., die tiefrote Farbe rührte also von Nebenprodukten her. Die Reaktionslösung wurde auf 50ml eingengt und mit 400ml Äther versetzt. Dabei schied sich eine dunkle, methanollösliche Schmiere ab, von der die fast farblose Ätherlösung abdekantiert wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels ließen sich aus dem Rückstand im Kugelrohr 54mMol Allen (21) herausdestillieren, Kp. 75-82 °/13 mm. Das IR-Spektrum war mit dem der nach 9) hergestellten Substanz identisch.

15) Die Darstellung von stabilen Wittig-Betainen aus Yliden und Säurechloriden 2:1.

16) Betain (26a) aus Isopropylid und Diphenyllessigsäurechlorid.

Die Darstellung ist in Versuch 13) bereits beschrieben.

Fp. 141-42 °. IR: breite Bande bei 1585/cm. NMR: Aryl-H:

(P-Ph und C-Ph-Signale sind nicht getrennt!) 1,6 - 3,6 ppm, Me 9,0 ppm/26 Hz-P.

17) Betain (26b) aus Cyclohexylid und Diphenyllessigsäurechlorid.

Nach der Zugabe der halben molaren Menge des Säurechlorids zum Ylid in Benzol war die Lösung nach 4h bei 60 ° noch rot gefärbt. Die Farbe der Lösung war jedoch luftbeständig und rührt daher nicht von dem autoxidablen Ylid her. Das Cyclohexylsalz aus der δ -Eliminierung war zu 90 % d.Th. ausgefallen und wurde abfiltriert. Auf tropfenweise Zugabe von Äther schieden sich eine geringe Menge gelber Kristalle ab. Fp. 169 ° (aus viel Benzol) unter Rotfärbung.

IR: 1490/cm (sehr stark), 1560/cm.

$C_{38}H_{35}OP$ (538,7)	ber. C	84,72	H	6,56
	gef.	84,27		6,17.

Betain (26b) wurde in einem frühen Stadium dieser Arbeit hergestellt. Eine Aufarbeitung wie in 18) hätte vermutlich normale Ausbeuten ergeben.

18) Betain (26d) aus Isopropylid und Acetylchlorid.

Zu einer Lösung des Isopropylids in Benzol wird langsam unter Kühlung eine verdünnte Lösung von Acetylchlorid zugeotropft. Das Isopropylsalz fällt in feinen, amorphen Flocken aus, die bei der nachfolgenden Filtration an einer G-3-Fritte sehr viel Lösung festgehalten. Die zähe Masse wird dreimal auf der Fritte unter gründlichem Durchrühren mit abs. THF gewaschen. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur unter Rühren stark eingeengt. Dabei schieden sich etwa 10 % d.Th. des Betains als weißes Pulver ab, das an einer G-3-Fritte von der Mutterlauge getrennt und mit abs. Äther gewaschen wird. Nach Trocknen an der Ölpumpe bei Raumtemperatur gab die C,H-Analyse lediglich befriedigende Werte:

$C_{23}H_{23}OP$ (346,4)	ber. C	79,75	H	6,69
	gef.	79,40		6,60.

Der H-Wert konnte aus technischen Gründen erst 10 Tage nach dem C-Wert bestimmt werden. Zu dieser Zeit gab die Substanz jedoch infolge teilweiser Zersetzung keine reproduzierbaren

C-Werte mehr. Die Probe hatte einen starken, rettichähnlichen Geruch. Der Zersetzungspunkt der frisch hergestellten Substanz von 95-100 ° entspricht dem des durch Umlagerung entstandenen Ylides (31a). Mit der Mutterlauge wurden die Umsetzungen mit HCl und Acetylchlorid durchgeführt, die vermuten lassen, daß die Gesamtausbeute an (20d) etwa 80 % beträgt.

IR: 1620/cm (vermutlich $\text{C}=\text{C}$). NMR (in Methylenchlorid, ppm/Hz): Me 8,7/24-P; $=\text{CH}_2$ 6,35 und 6,60, $^4\text{J}_{\text{P-H}} = 2$ Hz.

19) Betain (26c) aus Isoproylid und Phenylessigsäurechlorid.

Verfahren analog 18), Ausbeute an Isopropylsalz 96 %.

Die filtrierte Betainlösung wird bei Raumtemperatur eingedampft. Das anfallende, zähe Öl bildet bei weiterem Evakuieren an der Olpumpe einen Schaum, der beim Abkühlen in flüssigem Stickstoff ein schmutzigweißes, körniges Rohprodukt (über 95 %) ergibt. IR: 1595/cm, 1630/cm.

NMR (ppm/Hz): Me 8,6/24-P; CH 5,0/1-P.

20) Darstellung der Acylsalze (19) aus Betainen (26) und Säuren.

Die Betaine werden in wenig Methylenchlorid gelöst und mit überschüssiger, albhkonzentrierter Salzsäure durchgeschüttelt. Die Methylenchloridschicht wird abgetrennt und die wässrige Schicht mit wenig Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Methylenchloridlösungen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtrieren i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in möglichst wenig warmem Methylenchlorid aufgenommen und durch tropfenweisen Zusatz von heißem Essigester unter Reiben mit einem Glasstab gefällt. Die so kristallin erhaltenen Phosphoniumchloride lassen sich durch Auflösen in möglichst wenig heißem Wasser und Zugabe von KJ-Lösung als Jodide fällen. Diese können oft aus Wasser umkristallisiert oder wie oben umgefällt werden. Die Chloride sind gut wasserlöslich und schwer zu trocknen, die Jodide sind zwar nicht hygroskopisch, aber thermisch und gegen Licht empfindlicher.

Wenn das rohe Betain noch organische Verunreinigungen enthalten hat, kann man die wässrige Lösung des Phosphoniumchlorides vor dem Fällern mit KJ ausäthern und filtrieren. Die Rohausbeuten sind quantitativ.

21) 1-Phenacetyl-isopropyltriphenylphosphonium-jodid (19c).
 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Ph}] \text{ J}^-$

Darstellung nach 19), Trocknen nach dem Umfällern bei 80/12mm. Feine, gelbe, verfilzte Nadeln, Fp. 142-44 ° unter Rotfärbung. $\nu_{\text{C=O}}$ 1700/cm. NMR (ppm/Hz): Me 8,0/18-P; CH_2 5,55/0.

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{JOP}$ (550,4)	ber. C	63,3	H	5,1
	gef.	63,8		5,6.

1-Acetyl-isopropyltriphenylphosphoniumchlorid (19d) (nur als Rohprodukt isoliert) aus (26d) und kalter (!) wäss. HCl. $\nu_{\text{C=O}}$ 1705/cm. NMR (ppm/Hz): C-Me 8,08/17-P; CO-Me 7,35/0. Das Jodid ist ebenfalls wasserlöslich.

1-Diphenylacetyl-triphenylphosphoniumchlorid (19a) (nur als Rohprodukt isoliert, Bromid s.⁶⁴): $\nu_{\text{C=O}}$ 1720/cm. NMR (ppm/Hz): Me 7,85/18-P; CH 3,45/0.

22) Reaktion des Betains (26d) mit HCl.

Nach Einleiten von HCl in eine Lösung des Betains in THF und Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Harz zurück, das sich gut in Wasser löst. Die trübe Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Schicht verworfen und die wässrige Schicht mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Methylenchlorids bleibt ein harter Schaum zurück, der durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff kristallin wird. Die Kristalle zerfließen an der Luft. Das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 5b) des Rohproduktes zeigt, daß ein Gemisch des Salzes (19d) mit (31) vorliegt, im Verhältnis von etwa 1:4. Die beiden Salze werden in die Jodide übergeführt, die sich durch Umkristallisieren aus Wasser trennen lassen. (19d) bleibt in Lösung, (31) fällt wieder aus, s.u.

23) 3.3-Dimethylacetonyl-1-triphenylphosphonium-jodid (31),
 $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHMe}_2] \text{ J}^-$.

a. Darstellung nach 21). Gelbliche Kristalle, Fp. u. Mischschmelzpunkt mit nach b. hergestelltem authentischem Vergleichsmaterial: 241-43 °.

$\nu\text{C}=\text{O}$ 1705/cm. NMR (ppm/Hz): CH_2 4,35/12-P;
 CH 6,75/7-H (Septett); Me 8,9/7-H.

b. Vergleichssubstanz aus Methylid und Isobuttersäurechlorid 2:1.

Eine Lösung des Methylids wird bei Raumtemperatur langsam mit der halben molaren Menge des Säurechlorids versetzt. Man filtriert vom ausgefallenen Methylsalz und zieht das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab. Mit dem öligen Rückstand (3.3-Dimethyl-acetyl-methylid^{a)} aus der Umylidierung) verfährt man wie mit den Betainen nach Vorschrift 20). Das erhaltene Jodid zeigt denselben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie das nach a. hergestellte, IR- und NMR-Spektrum sind ebenfalls identisch.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{JOP}$ (474,3)	ber. C	58,27	H	5,11
	gef.	58,72		5,19.

24) Umsetzung der Betaine (26) mit Acetylchlorid, Salze (28).

Die Lösung des Betains in THF wird mit der entsprechenden Menge (1:1) an Acetylchlorid versetzt, wobei augenblicklich ein Harz ausfällt, das nach Abgießen des Lösungsmittels wie die rohen Salze (19) in Versuch 19) aufgearbeitet wird. Das Acetylchlorid muß frisch destilliert und das Lösungsmittel absolut wasserfrei sein, weil sonst durch aus dem Acetylchlorid freigesetzte Salzsäure als Nebenprodukte die Salze (19) entstehen. Zum Umfällen aus Methylenchlorid verwendet man besser Äther, weil die Salze (28) in Essigester mit wenig Methylenchlorid etwas löslich sind.

a) NMR: Tab. 8, Nr. 6, $\nu\text{C} = \text{O}$ 1520/cm.

25) Salz (28a) aus dem Betain (26a) und Acetylchlorid,

$$[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{C}(\text{OCOCH}_3)=\text{CPh}_2] \text{J}^-.$$

Darstellung nach 24). Jodid: gelbe Kristalle, Fp. 96-98 °
 unter Rotfärbung. Keine befriedigenden C,H-Werte, weil sich
 das Salz nicht scharf genug trocknen läßt.

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1755/cm. NMR (ppm/Hz): CMe 8,3/18-P; COMe 9,0/0,
 extrem hohe chemische Verschiebung durch das "Shielding"
 der beiden =CPh-Gruppen erklärbar.

26) Salz (28c) aus dem Betain (26c) und Acetylchlorid,

$$[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{C}(\text{OCOMe})=\text{CHPh}] \text{J}^-.$$

Darstellung nach 24), Fp. des Jodids 137-140 °.

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1760/cm. NMR (ppm/Hz): CMe 8,1/18-P; COMe 8,25/0;
 CH 3,5/5-P (= $^4J_{\text{P-H}}$!).

$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{JOP}$ (592,5)	ber. C	62,78	H	5,10
	gef.	63,13		(8,12).

27) Salz (28d) aus (26c) und Acetylchlorid,

$$[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CMe}_2-\text{C}(\text{OCOMe})=\text{CH}_2] \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

Darstellung nach 24). Fp. des Chlorids. H_2O : 151-52 °.
 NMR (ppm/Hz): CMe 8,2/18-P; COMe 8,35/0; =CH₂ 4,65,
 ABX-System (2 unsymmetr. Triplets) mit $^4J_{\text{P-H}} = 3$ Hz;
 H_2O : 6,7/0 (bei 135 mg Salz in 0,4 ml CDCl_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClO}_3\text{P}$ (442,9)	ber. C	67,79	H	6,37
	gef.	66,90		6,24.

ZUSAMMENFASSUNG.

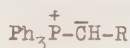
In dieser Arbeit wurden erstmalig einige instabile, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Triphenylphosphinalkylene in kristalliner Form isoliert. Von den erhaltenen Substanzen wurden UV- und NMR-Spektren aufgenommen, teilweise auch IR- und Phosphoresonanzspektren.

Die UV-Spektren zeigen eine ausgeprägte, langwellige, von den Substituenten abhängige Absorption.

Die Infrarotspektren sind wenig charakteristisch.

Die ^{31}P -NMR-Messungen bestätigen das Vorliegen der Ylide als monomere Verbindungen mit vierbindigem Phosphor.

In den ^1H -NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung der α -Protonen, verglichen mit der der korrespondierenden Salze, ein Maß für die Basizität und Reaktivität der Ylide, weil sie die unterschiedliche Delokalisierung der Carbanionenladung durch die Substituenten R zum Ausdruck bringt.



Die Kopplungskonstanten des Phosphors mit dem α -Proton $^2J_{\text{P-H}}$ betragen 7 - 19 Hz. Die β -keto-ylide unterscheiden sich deutlich durch Kopplungskonstanten von 20 - 27 Hz. Dies wird durch die Mesomerie zwischen der Ylidform und einer Betainform erklärt,

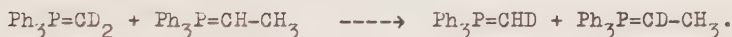


Der Zunahme der Phosphorkopplung bei β -Keto-yliden geht eine Abnahme der C=O-Frequenz im IR weitgehend parallel, beides bedingt durch das zunehmende Gewicht der mesomeren Betainform.

Die stark basischen Ylide wirken dem Lösungsmittel Benzol gegenüber als Elektronendonatoren, was sich in einer Ver-
ringerung der chemischen Verschiebung der α -Protonen äußert.
Bei anderen Substanzen beobachtet man gewöhnlich eine Er-
höhung der chemischen Verschiebung in Benzol.

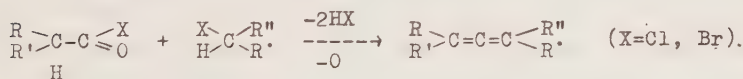
Die in der Literatur am Beispiel vorwiegend instabiler Ylide
beschriebene Temperaturabhängigkeit der Kopplung zwischen
Phosphor und α -Wasserstoff konnte auf einen raschen, rever-
siblen Protonenwechsel, hervorgerufen durch Spuren Protonen
liefernder Verunreinigungen, zurückgeführt und unter ver-
schärften Reinheitsbedingungen unterdrückt werden.

Die große Geschwindigkeit der schon länger bekannten Um-
ylidierungsreaktion ließ sich durch Austausch von Wasser-
stoff gegen Deuterium mit Hilfe von NMR-Messungen veranschau-
lichen:

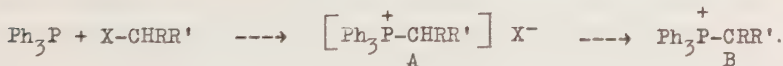


Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß sich durch Um-
setzung von instabilen Yliden ohne α -Protonen mit Säurechlori-
den 1,1-di- und höher substituierte Allene herstellen lassen.
Die neue Synthese geht von leicht zugänglichen Verbindungen
aus, verläuft unter milden Bedingungen und liefert die isome-
renfreien Allene in guten Ausbeuten.

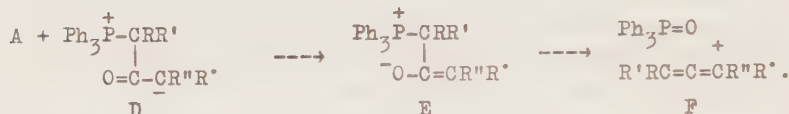
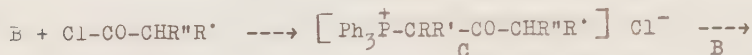
Stark vereinfachtes Schema der Synthese:



Der Reaktionsablauf gliedert sich in folgende Teilschritte.
Das Alkylhalogenid wird mit Triphenylphosphin zum Phospho-
niumsalz A umgesetzt, das nach α -Eliminierung mit starken
Basen das Ylid B ergibt.



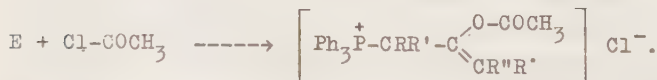
Das Ylid B lagert ein Molekül Säurechlorid zum E-Ketophosphoniumsalz C an. Aus dem Salz C eliminiert ein zweites Molekül Ylid B ein Proton in α -Stellung, es entsteht ein Betain D, und ein Mol Salz A wird zurückgewonnen.



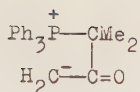
Das Betain D läßt sich auch durch die mesomere Form E beschreiben. Aus der Form E heraus erfolgt meist schon bei Raumtemperatur Zerfall zu Phosphinoxid und dem Allen F. Das Allen F entsteht also in einer "Eintopfreaktion" aus zwei Mol Ylid B und einem Mol des Säurechlorides.

Durch Variation der Ausgangsverbindung ließen sich nach dem neuen Verfahren vorläufig Vertreter von fünf Gruppen von Allenen mit jeweils verschiedener Anordnung von Alkyl, Aryl und Wasserstoff am Allengerüst herstellen.

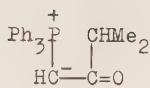
Durch geeignete Wahl der Reste R erhält man Betaine E, die bei Raumtemperatur stabil sind und isoliert werden können. Diese Betaine E reagieren mit einigen polaren Verbindungen M-X (M=H, Me, Br, X=Hal) aus der mesomeren Form D heraus zu Salzen C bzw. C' (Me oder Br statt H), Mit Acetylchlorid hingegen reagiert die mesomere Form E zu Phosphoniumsalzen mit einer Enolacetat-gruppierung:



Das äußerst reaktionsfähige Betain G erleidet beim Erwärmen überraschenderweise, anstelle des Zerfalls zu Phosphinoxid und Allen F, eine Umlagerung aus der Form analog E zum Ylid H:



G



H

Für diese Umlagerung wird anhand einiger aus der Literatur bekannter Umlagerungen von Betainen ohne Ketogruppe ein Mechanismus vorgeschlagen.

Lebenslauf.

Heinz Georg L i b e r d a,

geboren am 2. September 1940 in St. Gallen, Steiermark,
als Sohn von Dipl.-Ing. Heinz F. Liberda und seiner Frau
Maria, geb. Bedy.

Vom September 1946 bis Juli 1950 besuchte ich die Volksschule in Wien XVIII., Schopenhauerstraße, anschließend das Realgymnasium Wien XXI., Strebersdorf. Dort legte ich im Juni 1958 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich, an der Universität Erlangen Chemie zu studieren. Hier legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung im Juli 1962 ab, das Hauptexamen im Dezember 1964. Bis zum Dezember 1965 arbeitete ich an der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90